This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

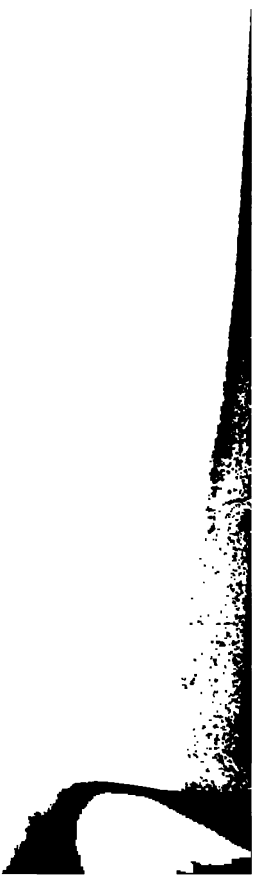
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 3433 06641165 7



CHIMIE INORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

DU MÊME AUTEUR :

Chimie organique élémentaire. Leçons professées à la Faculté de médecine. 5e édition, revue et augmentée, 1889, 1 vol. in-18. Librairie Félix Alcan. 5 fr.

Lavoisier (1745-1794), d'après sa correspondance, ses manuscrits, ses papiers de famille et d'autres documents inédits. 1 beau vol. in-8° cavalier, avec 10 gravures en taille-douce et en typographie hors texte. 1888. Librairie Félix Alcan. 15 fr.

Théories et notations chimiques. 1 vol. in-18. Librairie Dunod, 1884. 5 fr

Coulommiers. — Typ. Paul BRODARD et GALLOIS.

CHIMIE INORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

LEÇONS PROFESSÉES A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PAR

ÉDOUARD GRIMAUX

Agrégé de la Faculté de médecine,
Professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, etc.

CINQUIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

ANCIENNE LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET Cie

FÉLIX ALCAN, ÉDITEUR

108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

1889

CHIMIE INORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

DÉFINITION DE LA CHIMIE — CORPS SIMPLES CORPS COMPOSÉS — MÉTALLOÏDES ET MÉTAUX

1. **Définition de la Chimie.** — Quand nous examinons l'immense quantité de corps qui nous environnent, nous voyons qu'ils peuvent se convertir, dans des conditions déterminées, en substances nouvelles, présentant un ensemble de propriétés différentes de celles des corps qui leur ont donné naissance. Le fer, abandonné à l'air humide, se transforme en une matière nouvelle, la rouille, résultant de l'union du métal avec un des principes de l'air, l'oxygène; de même, le mercure chauffé à l'air vers 340° absorbe l'oxygène et se convertit en un corps rouge, l'oxyde de mercure. Si, d'autre part, nous chauffons cet oxyde de mercure vers 400°, dans une petite cornue de verre, il dégagera de l'oxygène et régénérera du mercure. Ce sont là des phénomènes chimiques dans lesquels la matière subit des changements de propriétés permanents et durables, par suite de l'union de différents corps, ou

de leur décomposition en générateurs plus simples. La *Chimie* est la science qui s'occupe de cet ordre de phénomènes.

La matière peut subir un autre ordre de changements dans lesquels elle acquiert des propriétés passagères et non durables; ce sont des phénomènes physiques. Ainsi une barre de fer soumise à l'action d'un courant voltaïque s'aimante et garde cette propriété tant qu'elle est sous l'influence du courant; c'est la seule propriété que le fer ait acquise; il n'a pas autrement changé, et, dès que le courant cesse, le fer perd sa vertu magnétique et redevient ce qu'il était auparavant. Au contraire, quand le fer se convertit en rouille, il augmente de poids par fixation d'oxygène; il acquiert des propriétés nouvelles et durables; le fer et l'oxygène ont contracté une *combinaison*, et il s'est passé un phénomène chimique.

2. Il importe de bien distinguer la combinaison du simple mélange. Prenons l'exemple classique du soufre et du fer; quand on triture intimement de la fleur de soufre avec de la limaille de fer excessivement ténue, on obtient une poudre jaunâtre qui paraît homogène et dans laquelle on ne reconnaît à la vue ni le fer ni le soufre. Mais, à l'aide d'une loupe, on distingue l'un et l'autre de ces éléments; bien plus, on arrive à les séparer au moyen d'un aimant qui s'empare de la limaille de fer et laisse le soufre intact. Ni les propriétés du fer, ni celles du soufre ne sont modifiées; il n'y avait là qu'un simple mélange.

Si nous chauffons à fusion ce mélange, nous aurons une combinaison de soufre et de fer, dans laquelle l'examen microscopique ne fera découvrir qu'une sorte de matière. Celle-ci ne sera plus attirable à l'aimant; elle n'aura aucun des caractères de ses con-

stituants; mais elle présentera un ensemble de propriétés durables, qui lui appartiennent et la caractérisent comme une nouvelle individualité. C'est que, en fondant le soufre et le fer, on a déterminé une combinaison.

De même, l'air de l'atmosphère est un mélange d'oxygène et d'azote, tandis que l'acide azotique est une combinaison de ces deux corps.

3. **Corps simples, corps composés.** — Nous avons dit que le mercure chauffé vers 340° avec de l'air absorbe de l'oxygène pour se transformer en un corps rouge, l'oxyde de mercure, et que si l'on chauffe celui-ci à 400°, on le dédoublera en mercure et en oxygène. En pesant ces deux corps, on constate que la somme de leurs poids est égale au poids de l'oxyde de mercure qui a été décomposé. Cette permanence du poids de la matière dans les transformations chimiques a été établie par Lavoisier, qui disait : « Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements de modification. » Il s'ensuit que la matière est indestructible; de là cette vérité fondamentale énoncée par les philosophes anciens, et élevée par Lavoisier à la hauteur d'une loi : « Dans la nature, rien ne se crée, rien ne se perd. »

L'oxyde rouge de mercure, pouvant se dédoubler en oxygène et en mercure, est évidemment un *corps composé*. Quant au mercure et à l'oxygène, que nous ne pouvons dédoubler par aucun agent, nous leur donnons le nom de *corps simples;* ils marquent la dernière limite de l'analyse; nous savons qu'ils sont indécom-

posables par les moyens dont dispose le chimiste, et il nous est difficile de donner une définition plus rigoureuse de ce qu'on entend par un corps simple. Longtemps on a défini les corps simples en disant qu'ils ne peuvent acquérir des propriétés nouvelles, permanentes et durables, qu'à condition de se fixer à un autre élément et d'augmenter de poids; mais cette définition ne tient pas compte des modifications par lesquelles les corps simples, comme le phosphore, l'oxygène, acquièrent des propriétés nouvelles et durables en se transformant en phosphore rouge et en ozone, sans augmenter de poids [1].

4. **Affinité.** — Nous avons vu que le soufre et le fer fondus ensemble entrent en combinaison; il en est de même de l'oxygène et du mercure, quand on chauffe celui-ci à 340°. Pour traduire ce fait de la combinaison, on dit que le soufre et le fer, l'oxygène et le mercure ont de l'affinité l'un pour l'autre.

On a longtemps considéré l'affinité comme une force spéciale, présidant à la combinaison des corps, mais c'est là une hypothèse inutile et qui n'apporte aucune explication sérieuse du phénomène. Le mot *affinité* doit être seulement employé pour désigner la qualité que possèdent les corps de s'unir lorsqu'ils se rencontrent dans des circonstances favorables. Ainsi, en disant que l'affinité de l'oxygène et du mercure se manifeste à 340° et est nulle à 400°, on exprime simplement le fait, sans supposer l'existence d'une force spéciale.

Les corps en s'unissant dégagent de la chaleur, dont

1. Cependant tous les corps que nous considérons comme simples présentent entre eux, au point de vue de la capacité pour la chaleur, des relations qu'ils n'ont pas avec les corps composés. — Voy. Chaleurs spécifiques, p. 112.

la quantité varie suivant la nature des corps qui réagissent; la détermination de la quantité de chaleur produite par le fait de la combinaison constitue la *thermo-chimie.*

5. **Métalloïdes, métaux.** — Les corps simples aujourd'hui connus sont au nombre de soixante-cinq; ils n'ont pas tous une importance égale, et il en est plusieurs dont nous passerons l'histoire sous silence; nous nous contenterons d'indiquer leurs noms dans la liste générale des corps simples que nous donnons à la page 75.

On a divisé les corps simples en deux grandes classes, les métalloïdes et les métaux; cette division n'est pas absolue. Il est des corps qui participent tout à la fois des métaux et des métalloïdes et qu'on a rangés dans l'une ou l'autre de ces classes suivant les analogies principales que l'on a considérées. Comme cette distinction des métalloïdes et des métaux repose sur un ensemble de propriétés complexes, il est dificile de fixer dès à présent la valeur exacte de ces mots; nous la saisirons mieux quand nous aurons fait l'histoire des métalloïdes.

Les métalloïdes comprennent les corps suivants : *Hydrogène*, — *Chlore*, — *Brome*, — *Iode*, — *Fluor*, — *Oxygène*, — *Soufre*, — *Sélénium*, — *Tellure*, — *Azote*, — *Phosphore*, — *Arsenic*, — *Antimoine*, — *Bismuth*, — *Bore*, — *Carbone*, — *Silicium*.

En considérant les propriétés de ces corps, les chimistes ont vu qu'ils se groupent en diverses familles naturelles; ainsi le chlore, le brome, l'iode, sont voisins les uns des autres; l'oxygène se lie au soufre, au sélénium; l'azote, au phosphore, etc.

On ne saurait trop faire ressortir ces analogies; ce

sont elles qui indiquent l'ordre dans lequel doivent être étudiés les métalloïdes. Néanmoins, au début de ce livre, il me semble que la rigueur de l'exposition doit céder à l'exigence de l'enseignement élémentaire. Comme nous voulons que les connaissances théoriques, l'étude des poids moléculaires et des poids atomiques, l'établissement des symboles et des formules découlent des faits eux-mêmes, nous commencerons par étudier l'*hydrogène*, l'*oxygène*, et leur combinaison, l'*eau*. Possédant l'histoire de l'eau, nous pourrons y rattacher les théories, les exposer d'une façon plus claire, les rendre plus palpables pour ainsi dire, et il nous sera permis de continuer l'étude des métalloïdes en reprenant l'ordre logique, la classification en familles naturelles que nous aurons un instant sacrifiée.

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÈNE. — OXYGÈNE

HYDROGÈNE

6. L'hydrogène fut découvert en 1766 par Cavendish. Il n'a été trouvé à l'état libre que dans les gaz des solfatares d'Islande et les fumerolles de la Toscane. Combiné avec l'oxygène, il constitue l'eau; de là son nom : générateur de l'eau (ὑδωρ, eau; γεννάω, j'engendre).

Il entre dans la composition de presque toutes les matières organiques.

7. *Préparation.* — On peut l'extraire de l'eau en décomposant celle-ci par un corps qui s'empare de l'oxygène et met l'hydrogène en liberté. Tels sont le potassium, le sodium, qui agissent à la température ordinaire. On renverse sur le mercure une petite éprouvette pleine d'eau, on y introduit un morceau de sodium bien décapé, et l'on voit les bulles d'hydrogène se réunir à la partie supérieure de l'éprouvette. Ce procédé n'est pas applicable à la préparation d'une quantité notable d'hydrogène. Quand on veut le retirer de l'eau, on décompose celle-ci par un métal qui n'agit qu'à une haute température, le fer. On chauffe du fer au rouge dans un tube de porcelaine ou dans de grandes

cornues de fonte, et l'on y fait arriver un courant de vapeur d'eau ; le fer s'empare de l'oxygène de l'eau, et l'hydrogène se dégage.

Comme nous le verrons plus loin, l'eau est décomposée par la pile en oxygène, qui se rend au pôle positif, et en hydrogène, qui se rend au pôle négatif.

Dans les laboratoires, on prépare l'hydrogène en mettant à profit l'action du zinc sur l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est une combinaison qui renferme du soufre, de l'oxygène et de l'hydrogène. Quand ce corps est mis en contact avec le zinc, le métal déplace l'hydrogène qui se dégage. La réaction est représentée de la manière suivante :

$$\overbrace{\text{Acide sulfurique}}^{\text{Soufre, Oxygène, Hydrogène.}} + \text{Zinc} = \overbrace{\text{Sulfate de zinc}}^{\text{Soufre, Oxygène, Zinc.}} + \text{Hydrog.}$$

On peut remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique :

$$\overbrace{\text{Acide chlorhydrique}}^{\text{Chlore, Hydrogène.}} + \text{Zinc} = \overbrace{\text{Chlorure de zinc}}^{\text{Chlore, Zinc.}} + \text{Hydrogène}$$

Nous verrons plus tard comment on peut exprimer la réaction à l'aide de formules abrégées.

On emploie (fig. 1) un flacon à deux tubulures dont l'une porte un tube de dégagement et l'autre un tube à entonnoir. On place dans le flacon des lames de zinc, puis on y verse de l'acide sulfurique étendu de huit fois son volume d'eau. On ajoute cette quantité d'eau pour dissoudre le sulfate de zinc au moment de sa formation : sans cela, comme il est solide, il empâterait le métal et empêcherait l'action de celui-ci sur l'acide sulfurique. On recueille le gaz dans une éprouvette pleine d'eau et renversée sur l'eau.

Si l'on veut avoir de l'hydrogène sec, on le fait

passer dans des tubes pleins de chlorure de calcium qui absorbe l'humidité, et on le recueille sur le mercure.

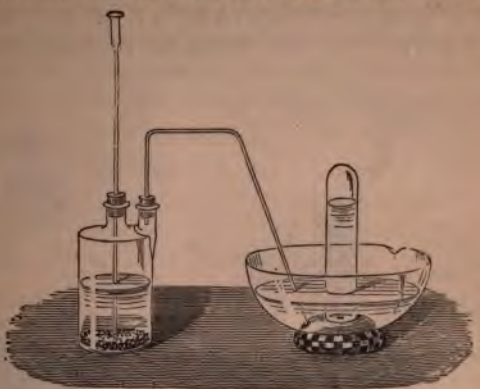


Fig. 1. — Préparation de l'hydrogène.

On fait fréquemment usage dans les laboratoires d'un appareil à production intermittente. Cet appareil (fig. 2) est formé de deux flacons d'égal volume, munis à leur partie inférieure de tubulures réunies par un large tube de caoutchouc. Le flacon B est rempli de zinc disposé sur un lit de verre cassé, et son goulot est fermé par un bouchon à robinet auquel on adapte un tube de dégagement. Le flacon A reçoit de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique. Pour faire fonctionner cet appareil, on ouvre le robinet du flacon B; aussitôt l'acide pénètre dans ce flacon, se trouve au contact du zinc, et de l'hydrogène se dégage. Si l'on ferme alors le robinet, le gaz continuant à prendre naissance s'accumule dans le flacon B, et par sa tension repousse le liquide acide dans le flacon A. Quand l'acide est descendu au-dessous du niveau du zinc, l'action s'arrête; si l'on ouvre de nouveau le robinet, le dégagement de gaz recommence. Par la disposition de

cet appareil, on ne consomme de zinc et d'acide que lorsqu'on utilise l'hydrogène produit par la réaction.

L'hydrogène qu'on obtient ainsi n'est pas rigoureusement pur, car le zinc lui-même renferme des sub-

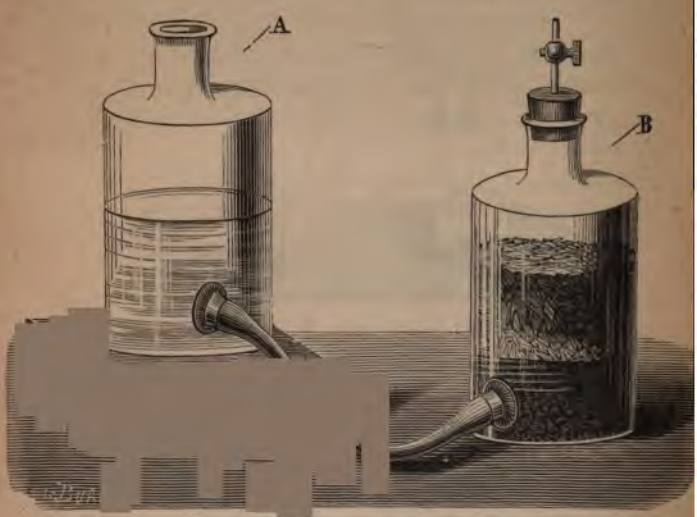


Fig. 2. — Appareil à production d'hydrogène.

stances étrangères, carbone, soufre, phosphore, arsenic, qui se combinent à l'hydrogène de manière à former des composés gazeux. Pour obtenir de l'hydrogène pur, on doit le faire passer dans une série de tubes absorbants et de flacons laveurs, renfermant d'abord de la potasse pour retenir l'acide entraîné mécaniquement, de l'acétate de plomb pour fixer l'hydrogène sulfuré, de l'azotate d'argent pour l'hydrogène arsénié, du sublimé corrosif ou bichlorure de mercure pour l'hydrogène phosphoré.

8. *Propriétés.* — L'hydrogène est un gaz incolore, insipide, inodore; c'est le plus léger de tous les gaz : la densité de l'air étant 1, celle de l'hydrogène est de 0,0693, c'est-à-dire qu'il est 14,44 fois plus léger que l'air. Un litre d'hydrogène pèse $0^{gr},0893$, tandis qu'un litre d'air pèse $1^{gr},293$. Le volume occupé par 1 gramme d'hydrogène est de 11 litres 17 : de là son emploi pour gonfler les aérostats.

Fig. 3. — Transvasement de l'hydrogène.

Cette grande différence de densité de l'hydrogène et de l'air permet de transvaser l'hydrogène d'une éprouvette dans une autre. L'éprouvette pleine d'hydrogène étant disposée l'ouverture en bas sur une éprouvette pleine d'air, on retourne l'appareil, et on constate au bout de quelques instants que l'hydrogène a passé dans l'éprouvette supérieure, qui d'abord renfermait de l'air (fig. 3).

L'hydrogène a été considéré, jusqu'en 1878, comme un gaz permanent, de même que l'oxygène et l'azote. M. Raoul Pictet a réussi à le liquéfier par un abaissement de température de 140° au-dessous de zéro et

une pression de 650 atmosphères. L'hydrogène liquide s'est même solidifié par l'évaporation.

L'hydrogène est le seul gaz qui ait une conductibilité appréciable pour la chaleur; aussi son pouvoir refroidissant est-il plus considérable que celui des autres gaz. On le démontre au moyen de l'appareil ci-contre (fig. 4).

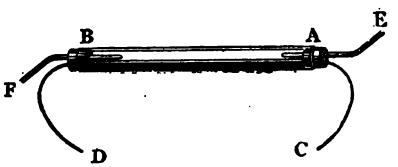


Fig. 4. — Pouvoir refroidissant de l'hydrogène.

Dans un tube de verre AB, fermé à chaque extrémité par un bouchon de liège, on introduit un fil de platine CD dont les deux extrémités peuvent être mises en communication avec une pile de dix à douze éléments Bunsen. De plus, chaque bouchon est traversé par deux petits tubes AE, BF au moyen desquels on peut faire passer un courant gazeux dans le tube AB. Quand le courant passe à travers le fil de platine, celui-ci s'échauffe et devient rouge, et si l'on fait circuler dans le tube AB de l'azote, de l'oxygène, de l'acide carbonique, on n'observe aucun phénomène. tandis qu'en y dirigeant un courant d'hydrogène on voit le fil de platine perdre sa couleur rouge. C'est que l'hydrogène est meilleur conducteur de la chaleur que les autres gaz, et qu'il refroidit le fil de platine au-dessous de la température rouge.

9. L'hydrogène possède la propriété de se fixer sur certains métaux; ainsi Graham a observé que le palladium chauffé à 90° dans une atmosphère d'hydrogène absorbe 643 fois son volume de ce gaz; à 245°, il en

absorbe 526 vol. Dans le vide, une partie de l'hydrogène absorbé se dégage à 0°, mais la majeure partie n'est mise en liberté que vers 200°; il y a donc là une véritable combinaison.

En prenant un fil de palladium pour électrode négative dans l'électrolyse de l'eau acidulée, Graham a même pu lui faire absorber 936 fois son volume d'hydrogène. Le palladium renferme alors 4,68 0/0 d'hydrogène, et sa densité est réduite de 12,38 à 11,79.

Les propriétés de l'hydrogène allié au palladium sont celles d'un métal que Graham a appelé *hydrogénium*. L'alliage de palladium et d'hydrogène a une ténacité considérable; Graham avait même cru qu'il est magnétique, propriété que ne possèdent ni le palladium ni l'hydrogène; mais des observations dues à Wiedemann ont montré que cet alliage préparé avec du palladium pur n'est pas magnétique; et si Graham a observé cette propriété, c'est qu'il avait employé un palladium renfermant un peu d'oxyde de fer; ce dernier, en se désoxydant, donnait du fer magnétique par l'action de l'hydrogène.

Cette conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur, cette propriété de s'allier aux métaux, ainsi que l'ensemble de ses caractères chimiques, le rapprochent des métaux. Aussi est-ce un élément à part, et l'on peut dire que la famille de l'hydrogène est composée de l'hydrogène lui-même.

10. On sait que les gaz ont la propriété de se diffuser, c'est-à-dire de passer à travers les parois poreuses, les membranes végétales ou animales. La vitesse de diffusion étant en raison inverse de la racine carrée des densités, on conçoit que l'hydrogène se diffuse beaucoup plus rapidement que tous les autres gaz. On peut mesurer cette diffusibilité à l'aide d'un tube de verre

plein de gaz hydrogène, placé sur la cuve à mercure et fermé à sa partie supérieure par une plaque de graphite. On voit peu à peu le niveau du mercure s'élever dans le tube, parce que l'hydrogène passe rapidement

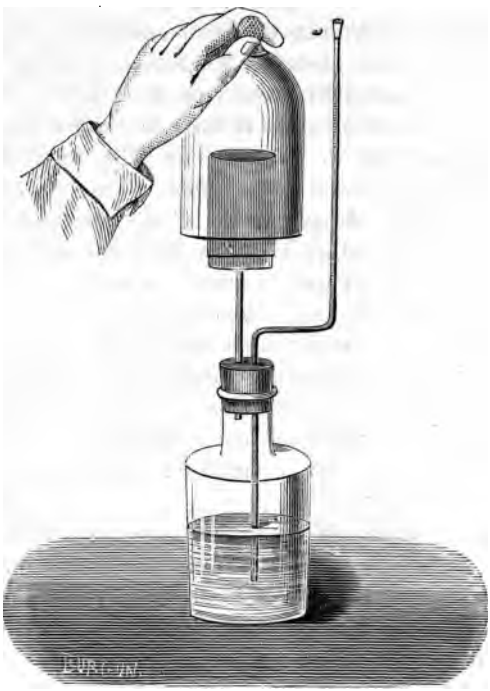


Fig. 5. — Diffusibilité de l'hydrogène.

à travers les pores du morceau de graphite, tandis que l'air qui le remplace pénètre beaucoup plus lentement dans le tube. Quand le mercure a cessé de monter, on constate que l'hydrogène s'est diffusé environ 4 fois plus vite que l'air.

On peut aussi mettre en évidence cette diffusibilité

de l'hydrogène à l'aide de l'expérience suivante (fig. 5).

Un vase de terre poreuse fermé par un bouchon est mis en communication à l'aide d'un tube avec un flacon à deux tubulures renfermant de l'eau colorée par de la cochenille; la seconde tubulure porte un long tube de verre. Si l'on recouvre le vase poreux avec une cloche pleine de gaz hydrogène, celui-ci pénètre immédiatement dans le vase poreux et amène à l'intérieur de l'appareil une augmentation subite de pression qui chasse le liquide coloré et le fait monter dans le tube de verre.

11. L'hydrogène est impropre à la respiration et à la combustion. Lorsqu'on plonge une allumette dans une éprouvette pleine d'hydrogène, elle s'éteint; mais l'hydrogène est lui-même combustible.

Un jet de gaz hydrogène brûle avec une flamme pâle en se combinant avec l'oxygène. Le produit de cette combustion est de l'eau, comme on peut s'en assurer en faisant brûler de l'hydrogène desséché sur de la ponce sulfurique, et recouvrant le jet de gaz enflammé d'une cloche de verre desséchée avec soin (fig. 6). On voit la cloche se recouvrir d'une buée, et bientôt des gouttelettes d'eau viennent ruisseler sur ses parois.

La flamme de l'hydrogène développe une grande quantité de chaleur, surtout lorsque la combustion a lieu dans une atmosphère d'oxygène pur; nous reviendrons sur ce fait et son application en traitant de la combustion.

On peut aussi déterminer la combustion de l'hydrogène au moyen du platine. Lorsqu'on prend du platine réduit en éponge, c'est-à-dire à l'état d'une masse poreuse et légère, et qu'on y dirige un courant de gaz hydrogène, celui-ci, se condensant dans les pores du platine, se trouve porté à une température assez élevée

pour prendre feu. Cette propriété de l'hydrogène a été appliquée à la fabrication d'un appareil, connu sous le nom de *briquet de Gay-Lussac*, et à l'aide duquel on

Fig. 6. — Combustion de l'hydrogène.

peut allumer une lampe amenée dans un courant d'hydrogène enflammé. Ce briquet fonctionne irrégulièrement, et l'usage ne s'en est pas conservé.

12. L'hydrogène est incapable d'entretenir la respiration, mais il n'est pas délétère. M. Regnault a fait vivre des animaux dans des atmosphères artificielles renfermant 76 d'hydrogène et 24 d'oxygène.

OXYGÈNE

13. L'oxygène fut découvert en 1774 par Priestley. Très répandu dans la nature, il forme environ le cinquième de l'air atmosphérique, où il existe à l'état de mélange. Sa combinaison avec l'hydrogène constitue

l'eau. En outre, presque toutes les roches, tous les minéraux le contiennent au nombre de leurs éléments.

14. *Préparation.* — On peut obtenir l'oxygène par divers procédés.

L'un d'eux, qui n'a plus qu'un intérêt historique (voy. le chapitre *Air*), consiste à chauffer dans un petit ballon un corps rouge, connu sous le nom d'oxyde de mercure, et qui par l'action de la chaleur se dédouble en mercure et en oxygène. Le mercure se condense dans les parties froides de l'appareil, et l'oxygène est recueilli dans une éprouvette renversée sur la cuve à eau.

Le procédé habituel consiste à décomposer par la chaleur un sel formé de chlore, de potassium et d'oxygène, appelé *chlorate de potassium*. Chauffé à une température voisine du rouge, le chlorate de potassium entre en fusion, puis se décompose en perdant son oxygène, tandis qu'il reste dans la cornue une combinaison de chlore et de potassium, le chlorure de potassium. La décomposition du chlorate de potassium chauffé seul se fait en deux phases; d'abord une partie de l'oxygène formé se porte sur une portion du chlorate non décomposé pour former un sel plus oxygéné, le perchlorate, qui se décompose à son tour à une température plus élevée (voy. l'équation, § 56). Mais on empêche la formation de perchlorate et on obtient un dégagement régulier d'oxygène en mélangeant le chlorate de potasse avec l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de cuivre. Pour obtenir facilement de l'oxygène, on chauffe, dans une cornue, du chlorate de potassium mélangé du huitième de son poids de bioxyde de manganèse; la décomposition du chlorate de potassium et la mise en liberté de l'oxygène ont lieu vers 200° seulement (fig. 7).

Pour préparer de grandes quantités d'oxygène, on a employé des cornues en grès ou en fer, mais il est arrivé que les tubes ayant été obstrués, les appareils

Fig. 7. — Préparation de l'oxygène par le chlorate de potassium.

ont éclaté et ont donné lieu à de graves accidents. M. Salleron a imaginé un appareil qui remédie à ces inconvénients; c'est une cornue en fonte à panse large, en fonte, formé de deux parties, l'une inférieure, qui reçoit le mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de manganèse; l'autre, supérieure, est un chapiteau muni d'un large tube de dégagement et qui s'ajuste à la partie inférieure au moyen d'une rainure que l'on scelle avec du plâtre : si par hasard le tube de dégagement venait à s'obstruer, le chapiteau se séparerait de la partie inférieure, par rupture du plâtre, et il n'y aurait pas d'explosion.

Dans cette réaction, le chlorate seul se décompose, et l'oxyde de manganèse se retrouve intact, mélangé avec le chlorure de potassium. L'oxyde de manganèse semble donc n'exercer qu'une action de présence, et l'on a formulé cette idée en supposant l'existence d'une

force de présence ou *catalytique*. C'est là une création inutile et qui n'apporte aucune explication satisfaisante du fait. Dans la plupart des cas où l'on a invoqué pendant longtemps la prétendue force catalytique, on est arrivé depuis à se rendre compte du phénomène par un examen plus attentif des diverses phases de la réaction; les corps qui semblent n'agir que par leur présence prennent part à des réactions intermédiaires, après lesquelles ils sont régénérés.

Dans la circonstance actuelle, le chlorate de potassium abandonne son oxygène au bioxyde de manganèse en donnant un nouveau composé oxygéné de manganèse plus riche en oxygène que le bioxyde. Mais ce nouveau composé est facilement décomposable par la chaleur, et se dédouble en abandonnant l'oxygène qu'il avait reçu du chlorate et régénérant l'oxyde primitif. Ce dernier a, pour ainsi dire, servi de moyen de transport à l'oxygène du chlorate.

On a aussi employé pour la préparation de l'oxygène le procédé dû à Scheele et qui consiste à chauffer au rouge le bioxyde de manganèse. La décomposition se fait dans une cornue de terre, le bioxyde de manganèse perd une partie de son oxygène, et il reste comme résidu un nouvel oxyde de manganèse, moins riche en oxygène.

Un procédé industriel d'obtention de l'oxygène, dû à M. Tessié du Motay, est fondé sur la décomposition du permanganate de sodium. Nous l'indiquerons en traitant du *manganèse*.

On prépare aussi l'oxygène par la décomposition au rouge de l'acide sulfurique, qui se détruit en donnant du gaz sulfureux, de l'oxygène et de l'eau (voyez *Acide sulfurique*, § 104).

15. *Propriétés.* — L'oxygène est un gaz incolore, sans

saveur, plus dense que l'air, d'une densité de 1,10
Un litre d'oxygène à 0° et sous la pression de 0,76 p
1gr,437.

Lorsqu'on soumet l'oxygène à une pression de atmosphères et à un froid de — 29°, il conserve l'
gazeux; mais, si on le détend subitement, on apparaître un brouillard intense dû à la forma
d'oxygène liquide (Cailletet). M. Raoul Pictet a liqu
directement l'oxygène sous une pression de 320 at
sphères et à une température de — 140°.

16. Combustion. — Lorsque le bois, le charbon houille, le gaz d'éclairage, l'huile de nos lampes l lent au contact de l'air, c'est que leurs éléments combinent avec l'oxygène de l'atmosphère, et c'e cette combinaison qu'on a donné le nom de *c bustion.*

Quelques substances se combinent avec l'oxygèr la température ordinaire et prennent feu quand e sont au contact de l'air : tels sont le phosphore, le très divisé, le zinc-éthyle; mais ce sont là des exc tions. Pour la plupart des corps, nous sommes obli de les allumer, c'est-à-dire que la combinaison de combustibles avec l'oxygène n'a lieu qu'à une temp ture plus ou moins élevée, et qu'il nous faut les po d'abord à cette température pour déterminer la c bustion. Une fois qu'elle est commencée, le corps brûlant dégage de la chaleur et se trouve à une tem rature suffisante pour continuer à brûler.

Comme l'oxygène, dans l'air, est mélangé à qu fois environ son volume d'un gaz inerte, l'azote, il évident que les combustions sont bien plus vives d l'oxygène pur que dans l'air.

En effet, un morceau de bois ne présentant qu'un point en ignition se rallume instantanén

quand on le plonge dans l'oxygène. Le charbon, le phosphore, le soufre brûlent avec un bien plus grand éclat et sont bien plus rapidement consumés dans l'oxygène que dans l'air.

Certains métaux dont l'oxydation est lente dans l'air, même à la température rouge, s'enflamment et brûlent dans une atmosphère d'oxygène. Prenons une mince spirale de fer à laquelle nous avons fixé un petit morceau d'amadou allumé, et plongeons le tout dans un flacon plein d'oxygène : nous voyons bientôt la combustion de l'amadou se propager au fer, qui s'enflamme. Le métal se combine à l'oxygène en projetant de tous côtés des étincelles formées d'oxyde de fer porté à la température rouge, et la combustion continue tant que le fer trouve de l'oxygène pour s'y combiner.

Le magnésium, déjà si éblouissant quand il est enflammé à l'air libre, brûle dans l'oxygène pur avec un tel éclat que l'œil ne peut le supporter.

Toutes ces combinaisons de l'oxygène où nous voyons se produire de la chaleur et de la lumière sont des phénomènes de combustion dans le sens ordinaire de ce mot. Ce sont elles que nous utilisons dans nos appareils de chauffage et d'éclairage, suivant que nous voulons avoir de la chaleur ou de la lumière. Nos combustibles, nos substances éclairantes brûlent, parce que leurs éléments, charbon et hydrogène, se combinent à l'oxygène pour fournir de nouveaux produits, et que ces réactions donnent lieu à des phénomènes calorifiques et lumineux.

Notons bien que l'intensité de la chaleur et celle de la lumière ne sont pas forcément en corrélation l'une avec l'autre : ainsi la flamme de l'hydrogène, pâle, peu éclairante, est cependant très chaude.

Quand on utilise les phénomènes de la combustion,

on se propose d'obtenir soit de la lumière, soit de la chaleur.

Pour augmenter la production de chaleur, il suffit d'activer la rapidité de la combustion en fournissant au combustible une grande quantité d'oxygène. C'est à quoi l'on arrive dans nos foyers, dans les forges, par l'usage du soufffet à l'aide duquel on envoie à chaque instant de nouvelles portions d'air, c'est-à-dire d'un mélange renfermant de l'oxygène.

Cependant il ne faut pas fournir au combustible une trop grande quantité d'air, car cet air, étant froid, peut abaisser suffisamment la température du corps pour empêcher sa combustion. Ainsi une bougie, qui brûle plus activement dans un faible courant d'air, s'éteint quand on la souffle vigoureusement. C'est pour une raison analogue qu'on injecte de l'air chaud dans les hauts fourneaux, afin d'activer la combustion sans abaisser la température.

Si l'on veut obtenir des températures excessivement élevées, on se sert alors d'oxygène pur et on choisit un combustible pur qui se combine intégralement à l'oxygène; ce combustible est l'hydrogène, et l'on règle l'arrivée des deux gaz de manière à n'employer que les quantités nécessaires à leur combustion complète. Ces conditions de combustion sont réalisées dans le chalumeau à *gaz oxy-hydrique*.

Sans entrer dans la description détaillée de cet appareil, il suffit de dire qu'il est formé par un ajutage auquel viennent se joindre deux tubes munis de robinets et communiquant l'un avec un réservoir d'hydrogène, l'autre avec un réservoir d'oxygène. On commence par dégager un courant d'hydrogène, de manière à chasser l'air que renferme l'ajutage commun auquel se rendent les deux tubes, puis on ouvre le

robinet du tube à oxygène. Ce dernier vient se mêler à l'hydrogène ; on allume ce mélange, et la combustion a lieu à l'orifice de l'ajutage. La température produite par cette combustion est excessivement élevée ; une aiguille à tricoter, placée dans la flamme, brûle rapidement en lançant de tous côtés de brillantes étincelles d'oxyde de fer. L'emploi du chalumeau à gaz oxy-hydrique a permis à MM. Deville et Debray de fondre facilement le platine et l'iridium, qui n'entrent en fusion qu'au-dessus de 2000°.

17. Les flammes sont produites par la combustion des gaz. Pour qu'une flamme ait de l'éclat, il faut qu'elle tienne en suspension des particules solides qui s'échauffent et sont portées à l'incandescence ; la flamme de l'hydrogène, qui produit cependant une si haute élévation de température, est peu éclairante.

Si le gaz d'éclairage, dans un bec ordinaire, nous donne une flamme éclairante, c'est qu'il renferme de l'hydrogène et du carbone. Ce gaz hydrocarboné se décompose en partie à l'intérieur de la flamme, en donnant des particules de charbon qui deviennent incandescentes et sont ensuite entraînées à la partie extérieure, où elles se comburent au contact de l'air. Quand une lampe fume, c'est que le charbon mis en liberté par la décomposition de l'huile au centre de la flamme n'est pas entièrement brûlé à l'extérieur. Mais d'un autre côté, si la combustion des éléments du combustible est immédiate, la flamme est sans éclat ; on observe ce fait en soufflant de l'air dans une lampe d'émailleur. Tous les éléments du gaz étant instantanément brûlés, sans qu'il y ait de particules de charbon mises en liberté, le jet gazeux devient moins lumineux.

Il suffit donc, pour rendre une flamme lumineuse, si elle est suffisamment chaude, de lui fournir un corps

solide qu'elle pourra échauffer et porter à l'incandescence.

Ainsi une flamme de lampe d'émailleur où l'on dirige un courant d'air devient très éclairante, si l'on place sur son trajet un petit treillis de fils de platine.

Les corps solides non combustibles, la chaux, la magnésie, se comportent comme les fils de platine; quand on dirige sur un morceau de magnésie la flamme peu éclairante, mais très chaude du chalumeau oxy-hydrique, cette magnésie est portée au rouge blanc et rend la flamme très lumineuse.

18. Toutes ces combustions sont dites combustions vives, parce qu'elles ont lieu avec chaleur et lumière; ce sont des oxydations. Il est aussi des phénomènes d'oxydation dans lesquels la chaleur et la lumière ne sont pas toujours appréciables. On les désigne sous le nom de combustions lentes.

Telle est l'oxydation du fer qui, dans un air humide, se transforme peu à peu en rouille. Si, au contraire, on projette à l'air du fer dans un grand état de division, il y a combustion vive et passage immédiat du fer à l'état d'oxyde. La quantité de chaleur développée est donc, comme nous l'avons vu plus haut, en rapport avec l'énergie de l'oxydation.

La respiration elle-même n'est qu'une combustion lente, dans laquelle il est facile de constater la production de chaleur.

L'oxygène de l'air introduit par la circulation dans les poumons se fixe sur les globules sanguins et est entraîné dans les capillaires, où il se combine avec le charbon et l'hydrogène des tissus : les produits de cette combustion, acide carbonique et eau, circulent avec le sang veineux et sont rejetés par le poumon, siège des échanges gazeux de l'organisme.

Cette étude de l'oxydation, qui a réuni, dans un même ordre de phénomènes, les combustions ordinaires et la respiration, est due au beau génie de Lavoisier.

19. Comme les combustions sont le plus ordinairement des actes d'oxydation, il ne faut pas croire néanmoins que ceux-ci seulement s'accomplissent avec production de chaleur et de lumière. Bien des réactions chimiques sont également accompagnées de phénomènes calorifiques et lumineux; telle est la combinaison de l'antimoine avec le chlore, du soufre avec le cuivre, etc. Le nom de combustion, d'une façon générique, s'applique donc à toutes les réactions chimiques où l'on observe formation de chaleur et de lumière; mais dans le sens habituel du mot, quand on parle de combustion sans autre spécification, on a toujours en vue un acte d'oxydation.

En parlant de l'hydrogène, nous avons dit qu'en brûlant au contact de l'air il se combine avec l'oxygène, et que le produit de cette combinaison est de l'eau. Nous voici donc arrivés à l'étude de ce corps important, à propos duquel nous pourrons exposer les lois qui régissent les combinaisons, et les théories qu'on a déduites de la généralisation des faits.

CHAPITRE II

EAUX — DES EAUX — EAUX POTABLES

Eau : Analyse, synthèse. — Propriétés physiques. — Propriétés chimiques. — Des eaux. — Caractères et analyse des eaux potables. — Hydrotimétrie.

EAU

20. *Historique.* — C'est indépendamment les uns des autres que les chimistes anglais et français reconnurent la nature complexe de l'eau. Waltire le premier vit en 1781 qu'il se forme de l'eau par la détonation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène provoquée par l'étincelle électrique, et Cavendish confirma peu de temps après cette observalion, mais c'est en 1783 seulement que l'eau fut considérée comme un composé d'hydrogène et d'oxygène, en Angleterre par Priestley et Watt, en France par Monge à Mézières, par Lavoisier et Laplace à Paris. Lavoisier, poursuivant ses recherches soit seul, soit en collaboration avec Meusnier, mit le fait hors de doute, non seulement en réalisant la synthèse de l'eau, mais encore en la décomposant.

21. *Composition de l'eau.* — Divers procédés d'analyse permettent de déterminer la composition de l'eau.

1° Lavoisier dirigeait de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge. Le fer s'emparait de tout l'oxygène,

et l'hydrogène qui se dégageait fut recueilli sur le mercure. En connaissant le poids de l'eau employée, l'augmentation de poids du fer et le volume de l'hydrogène dégagé, volume dont on déduisait le poids du gaz, on avait tous les éléments pour connaître les quantités pondérales d'hydrogène et d'oxygène qui entrent dans la composition de l'eau.

2° On peut aussi décomposer l'eau par voie électrolytique. Dans un verre renfermant de l'eau additionnée

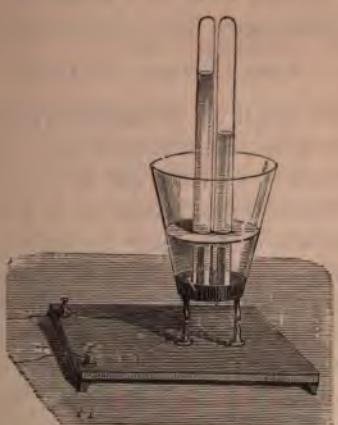


Fig. 8. — Analyse de l'eau par la pile.

de sel marin pour la rendre meilleure conductrice de l'électricité, on renverse de petits tubes gradués remplis d'eau ; dans l'un d'eux se rend l'électrode positive d'une pile ; dans l'autre, l'électrode négative (fig. 8). Sous l'influence du courant électrique, l'eau est décomposée ; l'hydrogène se rend au tube correspondant au pôle négatif, tandis que l'oxygène se réunit dans le tube qui correspond au pôle positif, et l'on constate

que le volume d'hydrogène mis en liberté est exactement double de celui de l'oxygène.

Cette analyse de l'eau, faite pour la première fois en 1800 par les physiciens anglais Carlisle et Nicholson, nous apprend que l'eau renferme 2 volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.

Comme on connaît la densité de ces deux gaz, on peut en déduire le poids relatif.

La densité de l'oxygène étant 1,10563, et celle de l'hydrogène 0,0693, c'est dire qu'un volume du premier pèse environ seize fois celui du second, car

$$0{,}0693 : 1{,}10563 :: 1 : 15{,}95.$$

Puisque, dans l'eau, il y a 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, nous voyons que le rapport pondéral des éléments de l'eau est de 2 parties d'hydrogène pour 16 parties d'oxygène, ou en d'autres termes que 18 grammes d'eau, par exemple, renferment 2 grammes d'hydrogène pour 16 grammes d'oxygène.

22. La formation synthétique de l'eau vient à l'appui des données fournies par l'analyse. L'appareil dont on se sert, connu sous le nom d'*eudiomètre*, est essentiellement formé d'un tube en verre épais, dans lequel on introduit un mélange d'hydrogène et d'oxygène, mélange que l'on fait traverser par une étincelle électrique. L'eudiomètre le plus simple est formé d'un tube en verre résistant, gradué, et muni à sa partie supérieure de deux fils minces de platine soudés dans le verre, dont les extrémités intérieures sont très voisines. On remplit ce tube de mercure, on le renverse sur la cuve, et l'on y fait arriver un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène. On met alors les fils de platine en communication avec les pôles d'une pile; la combinaison des deux gaz a lieu.

Quand les gaz ont été rigoureusement mesurés, ils s'unissent intégralement pour se convertir en eau et disparaissent sans laisser de résidu.

Si l'on introduisait dans l'eudiomètre des volumes égaux des deux gaz, soit 100 volumes d'hydrogène et 100 volumes d'oxygène, les 100 volumes d'hydrogène auraient consommé seulement 50 volumes d'oxygène, et, après la réaction, il y aurait un excès de 50 volumes de ce gaz. C'est toujours, en effet, 1 volume d'oxygène qui se combine à 2 volumes d'hydrogène ; ce rapport est invariable.

Le mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène a été appelé *gaz tonnant*. Si l'on enflamme ce mélange, la combinaison des deux gaz a lieu avec une violente explosion. Cette explosion a pour cause l'expansion considérable de la vapeur d'eau produite instantanément à une haute température, et qui, se condensant ensuite rapidement, amène une brusque rentrée de l'air dans le flacon où a lieu la détonation. Aussi, quand on fait cette expérience, comme le flacon est souvent brisé, il est nécessaire de l'entourer de linges épais, pour que les débris de verre ne soient pas projetés sur l'opérateur.

23. La méthode eudiométrique a permis à Gay-Lussac et Humboldt de déterminer la composition volumétrique de l'eau ; on en déduit la composition pondérale. Comme le mesurage et la pesée des gaz présentent des difficultés sérieuses d'expérience et peuvent entraîner des causes d'erreur, il était bon de contrôler la composition de l'eau au moyen d'une méthode pondérale précise. C'est ce qu'a fait Dumas par son procédé de synthèse de l'eau.

Ce procédé est fondé sur les propriétés de l'oxyde de cuivre.

L'oxyde de cuivre est une matière noire, pulvérulente, formée par l'union de l'oxygène et du cuivre. Quand on chauffe au rouge sombre cet oxyde de cuivre et que l'on y fait arriver un courant de gaz hydrogène bien pur et parfaitement desséché, l'hydrogène se combine à l'oxygène de l'oxyde de cuivre pour former de l'eau. Comme, d'une part, on peut savoir exactement le poids de l'eau formée, que d'autre part on a pesé l'oxyde de cuivre avant et après l'opération, ce qui indique la quantité d'oxygène abandonné par l'oxyde, on n'a plus qu'à défalquer ce poids d'oxygène du poids total de l'eau formée pour connaître la quantité de l'autre élément, l'hydrogène.

La figure 9 indique la disposition de l'appareil. A est un flacon destiné à dégager de l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique. Les tubes B, C, D, E, F sont destinés à purifier l'hydrogène; le premier renferme de l'azotate de plomb pour fixer l'hydrogène sulfuré, le second du sulfate d'argent destiné à retenir l'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré; les deux autres contiennent des fragments de potasse, qui arrête l'hydrogène silicié et l'hydrogène carboné. Enfin les tubes G et H sont remplis de ponce imbibée d'acide sulfurique; ils sont eux-mêmes refroidis : ils ont pour but de dessécher parfaitement le gaz. Le petit tube I, également rempli de ponce sulfurique, sert de tube témoin pour indiquer que le gaz est complètement sec; il ne doit pas varier de poids pendant l'expérience.

Toutes les parties de l'appareil que nous venons de passer en revue sont donc destinées à fournir de l'hydrogène pur et sec.

La réduction de l'oxyde de cuivre s'opère dans le ballon L où l'on a introduit de l'oxyde de cuivre récem-

ment calciné, et qu'on a pesé après y avoir fait le vide. Le ballon L étant chauffé au rouge sombre, la réduction de l'oxyde de cuivre s'opère, et l'eau formée se rend dans le ballon M, où elle se condense en partie. L'eau non condensée dans ce ballon est retenue par les tubes P, Q, R, S, qui renferment des substances avides d'eau. L'augmentation de poids du ballon M et des tubes P, Q, R, S indique la quantité d'eau formée; la perte de poids du ballon L, pesé vide d'air et refroidi après l'opération, indique la quantité d'oxygène employée pour la production de l'eau.

L'expérience a montré à Dumas que l'eau renferme en poids :

Hydrogène	11,11
Oxygène	88,89
	100,00

C'est dire que l'hydrogène et l'oxygène sont dans le

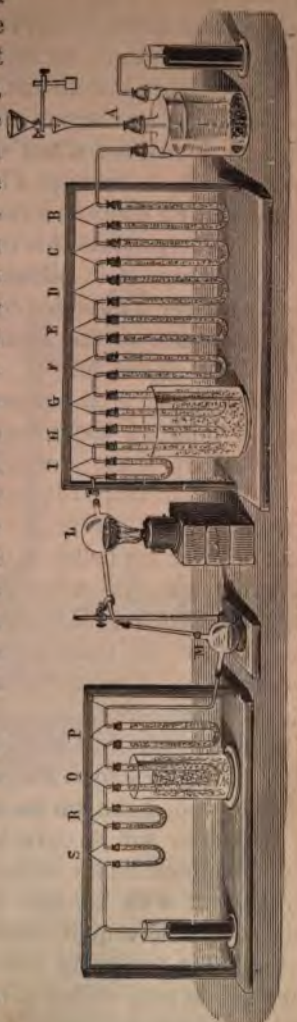


Fig. 9. — Appareil de M. Dumas pour la synthèse de l'eau.

rapport de 1 à 8 ou 2 à 16. 9 grammes d'eau renferment 1 gramme d'hydrogène et 8 grammes d'oxygène.

24. Si maintenant nous voulons comparer l'eau à ses constituants sous le même état, c'est-à-dire à l'état gazeux, nous arrivons à nous demander combien de volumes de vapeur d'eau sont fournis par la combinaison de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène; en d'autres termes, quel volume occupe la vapeur d'eau produite par cette combinaison.

L'expérience et le raisonnement permettent également d'arriver à résoudre ce problème.

L'expérience se fait au moyen de l'appareil représenté par la figure 10.

Il se compose d'un eudiomètre B en communication par un tube en caoutchouc avec un tube vertical. L'eudiomètre B est enveloppé d'un manchon C dont la partie supérieure est traversée par les deux fils de platine de l'eudiomètre. Le manchon C est en communication avec un ballon A dans lequel on met de l'alcool amylique, qu'on portera à l'ébullition et dont la vapeur arrivant dans le manchon C élèvera à 130° la température de l'eudiomètre. Les vapeurs d'alcool amylique sont dirigées ensuite dans un serpentin S, où elles se condensent.

L'eudiomètre et le tube correspondant sont placés sur une même ligne verticale, grâce à la flexibilité du tube en caoutchouc qui les rejoint, remplis de mercure et renversés sur la cuve à mercure. On fait arriver dans l'eudiomètre un mélange de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, on retourne le tube de manière qu'il devienne vertical comme dans la figure, et l'on porte l'alcool amylique à l'ébullition. On élève le tube ouvert plus ou moins sur le support, jusqu'à ce que le niveau du mercure soit le même dans

l'eudiomètre et dans le tube. On note alors sur le manchon le volume occupé par le mélange gazeux. Quand les vapeurs d'alcool amylique ont échauffé

Fig. 10. — Synthèse de l'eau.

l'eudiomètre au-dessus de 100°, on met en communication les deux fils de platine de l'eudiomètre avec une bobine; la combinaison a lieu, et, comme l'eudiomètre est à une température supérieure à 100°, l'eau s'y trouve à l'état de vapeur. On rétablit alors les deux niveaux du mercure en élevant le tube ouvert, et l'on constate que le volume occupé par la vapeur d'eau

dans l'eudiomètre n'est que les deux tiers du volume gazeux primitif; c'est-à-dire que les deux volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène se sont combinés en donnant deux volumes de vapeur d'eau.

On arrive immédiatement à la même solution par le raisonnement, en connaissant la densité des gaz et celle de la vapeur d'eau. En effet, un volume d'air étant pris pour unité, la densité de l'hydrogène est de 0,0693, et celle de l'oxygène est de 1,1056. Si les 2 volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène se condensaient en un seul volume de vapeur d'eau, il est évident que la densité de ce volume de vapeur d'eau serait la somme des densités de ses constituants.

Cette densité serait de 1,2442, car l'eau est formée de :

2 vol. d'hydrogène pesant $2 \times 0{,}0693$	$= 0{,}1386$
1 vol. oxygène	$= 1{,}1056$
	1,2442

En d'autres termes, un volume d'air pesant 1, un volume de vapeur d'eau pèserait 1,2442.

Mais, si nous déterminons par l'expérience la densité de la vapeur d'eau, nous trouvons que cette densité est seulement de 0,622. Ce chiffre de 0,622 est la moitié du chiffre qu'offrirait la vapeur d'eau, si les 3 volumes de gaz constituants étaient condensés en un seul volume de vapeur; il en résulte donc que ces trois volumes, en se condensant, donnent 2 volumes de vapeur d'eau.

25. Il nous est donc acquis maintenant : 1° que l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau, dans des rapports pondéraux de 1 d'hydrogène pour 8 d'oxygène, et dans des rapports volumétriques de 2 volumes du premier pour 1 du second; 2° que la condensation due à la combinaison est d'un tiers,

c'est-à-dire que les deux volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène fournissent deux volumes de vapeur d'eau :

2 vol. hydrogène	$2 \times 0{,}0693$	$= 0{,}1386$
1 vol. oxygène		$= 1{,}1056$
2 vol. de vapeur d'eau		$1{,}2442$

Voici des faits précis, des relations pondérales résultant même de l'expérience. Pour arriver à réunir ces données dans une même formule qui les comprendra toutes, il faut exposer les lois primordiales de la chimie et aborder les théories chimiques.

C'est ce que nous ferons aussitôt que nous aurons terminé l'histoire de l'eau.

26. *Propriétés de l'eau.* — L'eau, telle que nous la fournit la nature, n'est jamais à l'état de pureté absolue; elle renferme en suspension ou en solution des matières étrangères, des sels, des gaz. Pour l'en débarrasser, on la soumet à la distillation, de manière à la réduire en vapeurs qui se séparent des substances solides et vont se condenser dans des récipients.

L'eau distillée pure ne laisse aucun résidu par l'évaporation et ne doit troubler par aucun réactif.

L'eau est liquide à la température ordinaire, transparente, inodore, insipide. Vue en petite quantité, elle est incolore, mais les grandes masses d'eau présentent une belle couleur bleue.

Par un refroidissement suffisant, elle se solidifie, se congèle. C'est ce point de congélation de l'eau qui, étant un terme fixe, a été pris pour terme de graduation inférieur du thermomètre centigrade et du thermomètre de Réaumur. Le zéro de ces instruments correspond au point de solidification de l'eau, ou, ce qui revient au même, au point de fusion de la glace,

car la température de fusion de la glace est invariable. Lorsqu'une masse d'eau, dans un repos complet, est refroidie lentement, elle peut s'abaisser au-dessous de zéro sans se solidifier; mais par l'agitation elle se solidifie immédiatement, et la température remonte brusquement à zéro.

Si la température de la glace est constante pendant la durée de sa fusion, c'est que toute la chaleur empruntée au milieu ambiant est employée à la faire changer d'état. La glace, en effet, en se liquéfiant, absorbe 79 calories, c'est-à-dire que la chaleur nécessaire pour transformer la glace à 0° en eau également à zéro serait suffisante pour élever le même poids d'eau de 0° à 79°.

L'eau solide est cristallisée : la glace est formée par l'enchevêtrement de petits cristaux qui sont des prismes à six pans ou de doubles pyramides hexagonales. La neige, qui est de l'eau congelée dans l'atmosphère, présente souvent des étoiles à six rayons réguliers.

Quand sa température s'abaisse, l'eau se contracte, et son volume diminue jusqu'à 4°, mais au-dessous de 4° elle se dilate, et la glace occupe un volume d'un dixième plus considérable que celui de l'eau à 4°. Aussi, lorsque l'eau vient à se solidifier dans des vases, elle en amène souvent la rupture en brisant les obstacles qui s'opposent à son expansion. Pendant les froids de l'hiver, on doit veiller à ce que les tonneaux, les fontaines, les tuyaux de conduite, soient vides, s'ils sont exposés à la gelée. La force d'expansion de la glace est si considérable que des bombes, des canons de fusil, peuvent être brisés quand on les remplit d'eau et qu'on les expose à un grand froid, après les avoir hermétiquement fermés.

C'est la même cause qui fait périr les végétaux pen-

dant les grands froids; la sève, en se congelant, se dilate et déchire les vaisseaux de la plante.

Du moment que le volume de l'eau diminue jusqu'à 4°, et qu'il augmente au-dessous de cette température, c'est à 4° que se trouve le maximum de densité de l'eau. Cette densité a été choisie pour l'unité à laquelle on compare les liquides et les solides. C'est également à la température de 4° qu'on a pris 1 centimètre cube d'eau pour l'unité de poids, le gramme.

La glace et l'eau émettent des vapeurs sensibles à toutes les températures, mais l'eau n'entre en ébullition, comme tous les liquides, que lorsque sa tension de vapeur fait équilibre à la pression atmosphérique. La température constante à laquelle a lieu cette ébullition, sous la pression normale de 760 millimètres, a été choisie pour point fixe supérieur des échelles thermométriques, 80° pour le thermomètre Réaumur, 100° pour le thermomètre centigrade.

Tous les changements d'état des corps correspondent à des phénomènes thermiques; de même que la glace absorbe 79 calories pour se transformer en eau à 0°, ce qu'on appelle chaleur latente de fusion, de même l'eau, pour passer à l'état de vapeur, absorbe une grande quantité de chaleur. La chaleur latente de vaporisation de l'eau est de 537 calories, c'est-à-dire que la chaleur nécessaire pour réduire en vapeur 1 kilogramme d'eau à 100° est égale à celle qu'il faudrait pour élever, de 0° à 100°, 5^{k},37 d'eau (la calorie étant la quantité de chaleur qu'absorbe 1 kilogramme d'eau pour s'échauffer de 0° à 1°).

La vapeur d'eau à 100° occupe un volume 1696 fois plus grand que le volume d'eau qui lui a donné naissance.

L'eau joue un grand rôle dans les réactions chi-

miques; tantôt elle agit simplement comme dissolvant, sans altérer la nature des corps avec lesquels on la met en contact; tantôt elle s'y combine, et cette combinaison détermine la forme cristalline du composé; tantôt elle les décompose en se détruisant elle-même. Nous aurons souvent l'occasion d'observer ces divers ordres de phénomènes.

27. Les agents physiques peuvent décomposer l'eau; nous avons vu que le courant électrique la dédouble en ses éléments; il en est de même de la chaleur, ainsi que l'a constaté M. Deville.

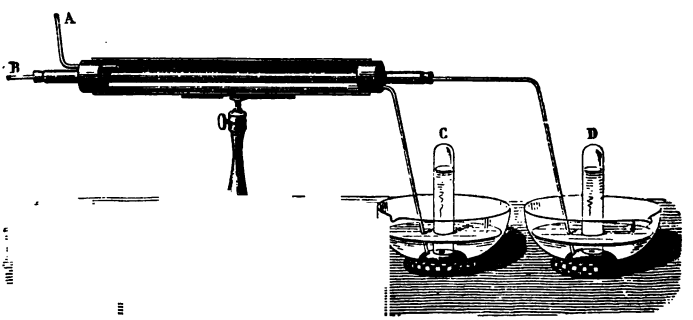


Fig. 11. — Dissociation de l'eau.

La décomposition de l'eau par la chaleur a déjà lieu vers 1200°. Quand on dirige de la vapeur d'eau dans un tube porté à la température de 1200°, une partie de l'eau se scinde en hydrogène et en oxygène. Cette décomposition partielle, qu'on désigne sous le nom de *dissociation*, se démontre au moyen de l'appareil ci-dessus (fig. 11).

Cet appareil se compose de deux tubes concentriques, l'intérieur en terre poreuse, l'extérieur en porcelaine. Dans le tube intérieur B on fait arriver un courant de vapeur d'eau, et dans l'espace annulaire A que

forment les deux tubes, un courant de gaz carbonique destiné à entraîner les gaz qui s'y trouveront.

Quand on chauffe les tubes à 1200°, la vapeur d'eau se décompose partiellement dans le tube poreux, et, comme l'hydrogène est beaucoup plus diffusible que les autres gaz, il traverse le tube poreux, passe dans l'espace circulaire, où il est entraîné par le gaz carbonique, et vient se rendre dans l'éprouvette C renversée sur l'eau. Dans le tube intérieur se trouve de l'oxygène qui ne se diffuse que très lentement et par conséquent vient se rendre dans l'éprouvette D en communication avec ce tube. On recueille donc séparément l'oxygène et l'hydrogène provenant de la dissociation de l'eau à haute température, et qui reformeraient de l'eau s'ils restaient en présence au-dessous de 1200°.

28. **Des eaux.** — Les eaux que fournit la nature sont chargées de principes étrangers en proportions variables. Suivant qu'elles sont plus ou moins propres à la boisson ou complètement inaptes à cet usage, on les distingue en eaux douces ou potables et en eaux non potables.

Les premières comprennent les eaux de pluie, les eaux de sources, les eaux de rivières et de fleuves, et les eaux de puits. Les secondes comprennent l'eau des mers et la plupart des eaux dites minérales.

29. EAUX POTABLES. — Toutes les eaux douces peuvent être bues par l'homme, mais elles ne sont pas toutes sans inconvénient, et il faut préciser avec soin les caractères des eaux potables.

Une eau potable de bonne qualité doit présenter les propriétés suivantes : être fraîche, limpide, sans odeur, d'une saveur agréable et très faible, ni douce, ni amère, ni salée, renfermer de l'air en dissolution, dissoudre le savon sans former de grumeaux, et con-

tenir une petite quantité de matières minérales dissoutes, dont le poids ne s'élève pas au-dessus de 50 centigrammes par litre.

La fraîcheur, la limpidité, le manque d'odeur, sont des qualités des eaux potables que notre goût même nous indique. La température de l'eau potable doit être de 8 à 15 degrés. Au-dessus, elle ne nous donne pas cette sensation agréable que nous recherchons; au-dessous, elle est fatigante pour l'estomac, et quelques hygiénistes pensent que l'usage d'eaux trop fraîches peut amener des engorgements glandulaires.

La présence de l'air dans les eaux potables est indispensable; les eaux non aérées sont fades, d'une digestion laborieuse. Ainsi les eaux très pures qui proviennent de la fonte des glaciers exercent une influence fâcheuse sur la santé, parce qu'elles ne renferment pas d'air en dissolution. M. Boussingault, ayant remarqué que le goitre est endémique sur les hauts plateaux des Cordillères, en attribue la production à l'usage exclusif d'eau provenant de la fonte des glaciers.

Au contraire, l'eau qui a séjourné quelque temps à l'air libre retient des gaz en dissolution, de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote. Un litre d'eau de Seine renferme au mois de janvier :

Azote.....	21	cent. cubes.
Oxygène.....	10	—
Acide carbonique.....	22	—

(Péligot.)

Le mélange des gaz dissous dans l'eau ne présente pas la composition de l'air atmosphérique; il est plus riche en oxygène et en acide carbonique. L'air n'étant pas une combinaison, ses gaz constituants se dissolvent dans l'eau suivant leur solubilité propre.

Les différentes eaux potables ne renferment pas la même proportion de gaz; pour qu'elles soient bonnes, elles doivent en tenir en solution de 50 à 85 centimètres cubes par litre, formés de 8 à 10 pour 100 d'acide carbonique, 27 à 30 d'oxygène, 60 à 63 d'azote.

30. Les matières salines qui existent dans les bonnes eaux potables varient de 0gr,13 à 0gr,50 par litre. Elles consistent en carbonate de chaux, 0gr,04 à 0gr,17; chlorures alcalins, environ le même chiffre; sulfate de chaux, 3 milligrammes à 2 centigrammes; silice ou silicate, 2 à 5 milligrammes.

Ces éléments minéraux servent non seulement à communiquer à l'eau une légère saveur, mais encore ils sont absorbés par l'organisme. Il résulte des expériences de Chossat sur les pigeons, et de M. Boussingault sur les porcs, que toute substance saline contenue dans les eaux est utilisée du moment qu'elle peut faire partie de l'organisme. Entre autres faits, M. Boussingault a constaté qu'un porc avait fixé dans son squelette, en quatre-vingt-treize jours, une quantité de chaux s'élevant à 150 grammes, fournie tout entière par les 900 litres d'eau qu'il avait ingérés, tandis que la nourriture solide n'en avait fourni que 98 grammes. Les matières salines des eaux jouent donc un rôle important dans l'ossification.

Il ne faut pas néanmoins que les matériaux solides dépassent une certaine proportion. Les eaux qui renferment par litre plus de 0gr,50 de sels calcaires sont d'une digestion difficile et impropres aux usages domestiques, tels que la cuisson des légumes et le blanchissage du linge. Ces eaux sont dites eaux crues, eaux dures ou eaux lourdes; on les appelle séléniteuses quand elles sont riches en sulfate de chaux.

Ces eaux sont impropres à la cuisson des légumes,

parce que la chaux contenue en forte proportion se combine avec la caséine végétale ou légumine de l'enveloppe des haricots, des pois, des lentilles, et que ce composé calcaire très dur ne se ramollit pas par la cuisson. D'autre part, elles ne dissolvent pas le savon, parce qu'elles le décomposent ; le savon est un stéarate de soude que les sels de chaux convertissent en stéarate de chaux insoluble.

Certaines eaux, qui ont été soumises à de fortes pressions dans les couches inférieures du sol, sont chargées d'acide carbonique et, traversant des terrains calcaires, dissolvent des quantités notables de carbonate de chaux à l'état de bicarbonate ou carbonate acide. Quand elles viennent à sourdre à la surface du sol, la pression diminuant, elles perdent de l'acide carbonique et laissent déposer du carbonate de chaux. L'eau du ruisseau de Saint-Allyre, en Auvergne, donne un dépôt si abondant, qu'un objet plongé quelques heures dans cette eau se recouvre d'une couche uniforme et solide de carbonate calcaire.

C'est également à l'état de bicarbonate que le carbonate calcaire se trouve en petite quantité dans les eaux potables ; les stalactites et les stalagmites sont formées par l'évaporation lente d'eaux contenant du bicarbonate de chaux. Une goutte d'eau filtre à la partie supérieure d'une voûte ; là elle reste suspendue et s'évapore en laissant un dépôt de carbonate de chaux ; une seconde goutte vient augmenter ce dépôt, et quand ce fait s'est répété non seulement des années, mais encore des siècles, ces dépôts successifs ont formé à la voûte de la grotte des pyramides suspendues dont le sommet est tourné vers le sol et qui constituent les stalactites. D'autre part, toutes les gouttes d'eau qui ont filtré à travers la voûte ne sont pas restées suspen-

dues; beaucoup sont tombées sur le sol et, par leur évaporation, produisent des dépôts successifs qui se transforment en pyramides à sommet dirigé vers la voûte et appelées stalagmites. Souvent les pyramides supérieures et inférieures arrivent à se réunir et forment des colonnes légères et brillantes de carbonate de chaux cristallisé.

Les sels de magnésie se trouvent souvent dans les eaux avec les sels de chaux; ils ont les mêmes inconvénients que ceux-ci; les eaux magnésiennes doivent être rejetées. Si la proportion de sels magnésiens est supérieure à 15 ou 20 centigrammes par litre, elles ne sont plus potables et rentrent dans la classe des eaux minérales.

Les eaux douces contiennent souvent des matières organiques; la proportion de celles-ci ne doit pas dépasser 1 milligramme par litre. Les matières organiques peuvent non seulement se corrompre, entrer en putréfaction et communiquer à l'eau une saveur désagréable, mais encore elles lui enlèvent l'oxygène dissous et la font rentrer dans la catégorie des eaux non aérées. Enfin les eaux peuvent renfermer des organismes vivants qui agissent fâcheusement sur l'économie. On sait qu'un grand nombre de maladies épidémiques sont surtout propagées par des microbes spécifiques contenus dans les eaux.

31. *Eaux de pluie.* — L'eau de pluie n'est pas pure, quoique ce soit une eau distillée. La plus impure est celle qui tombe au commencement d'une grande pluie; elle nettoie l'atmosphère et se charge des principes qui s'y trouvaient en suspension; aussi est-elle plus riche en substances organiques et se putréfie-t-elle facilement.

Les matières que renferme l'eau de pluie varient suivant les lieux où on la *recueille*. On y rencontre de

l'ammoniaque en plus forte proportion dans les villes qu'à la campagne; l'eau de pluie en contient jusqu'à 4 milligrammes par litre. L'eau de brouillard, qu'on peut rapprocher de l'eau de pluie, est bien plus riche en ammoniaque, car M. Boussingault en a trouvé jusqu'à 157 milligrammes par litre dans l'eau d'un brouillard de Paris. La quantité d'ammoniaque est plus forte dans l'eau de pluie en été qu'en hiver. On rencontre aussi un peu d'acide azotique dans les eaux de pluie, acide azotique formé dans l'atmosphère par l'union directe de l'azote et de l'oxygène, sous l'influence électrique. Aussi est-il bien plus considérable en été, où il s'en trouve 3 dixièmes de milligramme par litre, tandis que l'eau de pluie d'hiver n'en contient qu'un dixième de milligramme (Bineau).

L'eau de pluie renferme en outre des traces de chlorure de sodium, de sulfate de soude, de sulfate de chaux; mais, d'après les analyses de M. Marchand, la totalité des principes solides fournis par l'eau de pluie ne s'élèverait qu'à 6 milligrammes par litre.

Si l'on a la précaution de rejeter les premières portions d'eau de pluie, on voit que cette eau, étant suffisamment aérée et ne renfermant pas un excès de substances minérales, est une eau douce, potable, dont on peut faire usage sans inconvénient. Et, de fait, dans les villes où manquent les eaux de sources, on recueille les eaux pluviales et on les conserve dans des citernes. Il importe, pour assurer leur conservation, de mettre les citernes à l'abri de la lumière, parce que les organismes inférieurs ne se développent pas dans l'obscurité. Au point de vue de l'usage domestique, on peut rapprocher les eaux de pluie de l'eau distillée qu'on obtient à bord des navires au moyen de l'eau de mer et qu'on a soin d'aérer.

Les eaux de neige et celles qui proviennent de la fonte des glaciers, les eaux des lacs, se rapprochent de l'eau de pluie par leurs éléments; mais elles sont inférieures, parce qu'elles ne sont pas aérées.

Malgré leur petite quantité, les principes solides contenus dans l'eau de pluie n'en jouent pas moins un rôle important dans la végétation. Suivant M. I. Pierre, un hectare de terre, en Normandie, reçoit par an 50 kilogrammes de chlorures dont 44 kilogrammes de chlorure de sodium, 23 kilogrammes de sulfates et 26 kilogrammes de chaux, fournis par les eaux de pluie.

32. *Eaux de sources, de rivières et de fleuves.* — Les principes minéraux de ces eaux, généralement applicables aux usages journaliers, varient suivant la nature des terrains qu'elles traversent; les sources qui sortent des terrains secondaires donnent généralement des eaux potables d'une excellente qualité; celles qui viennent des couches gypseuses, anthraciteuses ou pyriteuses sont impotables. La proportion des matières fixes diminue après les grandes pluies, tandis qu'elle augmente après les débordements.

On se sert ordinairement des eaux de sources, de rivières et de fleuves pour alimenter les villes, en rejetant celles des petits cours d'eau, partiellement stagnants, qui ne sont pas aérées et renferment des matières organiques en putréfaction. On a la précaution d'opérer la prise de l'eau d'un fleuve avant son entrée dans la ville qu'il traverse. Néanmoins, on n'est pas assuré d'avoir ainsi des eaux saines pour la boisson, des travaux récents ayant montré que des affections épidémiques, comme la fièvre typhoïde et le choléra, sont dues à des organismes inférieurs, des microbes, qui peuvent être amenés dans les eaux par les déjections des

malades ou le lavage du linge et propager la maladie. Ainsi toutes les fois qu'on distribue à un quartier de Paris de l'eau de Seine même prise avant l'entrée du fleuve dans la ville, la fièvre typhoïde augmente d'une façon notable dans ce quartier. Les recherches des hygiénistes ont prouvé aujourd'hui, d'une façon certaine, que l'eau est le principal propagateur des maladies épidémiques ; il s'ensuit donc que, pour fournir l'eau potable aux villes, il faut, après avoir choisi une eau de bonne qualité, capter la source et la faire arriver jusqu'aux lieux de distribution dans des conduites bien fermées afin qu'elle ne reçoive, sur son trajet, aucune matière pouvant la souiller.

33. *Eaux de puits.* — Les puits fournissent des eaux dont la qualité dépend du terrain dans lequel ils sont creusés. Les terrains calcaires de Paris donnent des eaux très chargées de plâtre et tout à fait impropres aux usages domestiques. Ainsi l'eau du puits de l'École militaire renferme plus de 2 grammes de matières minérales par litre, dont $1^{gr},32$ de plâtre.

Lorsque la quantité des sels ne dépasse pas 50 centigrammes par litre, on peut se servir des eaux de puits, mais encore faut-il se défier de l'eau des puits creusés près des habitations, des usines, car ils sont souvent infectés par des infiltrations de liquides dangereux ou d'eaux renfermant des microbes pathogéniques. L'étude de diverses épidémies très graves de fièvre typhoïde a démontré qu'elles étaient dues à l'emploi comme boisson d'eaux fournies par des puits qui recevaient une partie des liquides de fosses d'aisance placées à peu de distance.

34. *Analyse des eaux potables.* — Les qualités physiques, fraîcheur, limpidité, manque d'odeur, étant examinées, on doit s'assurer si l'eau est aérée, si elle

est exempte de matières organiques, et quelle est la proportion des substances minérales.

Pour déterminer les proportions de l'air, on fait bouillir une quantité connue d'eau dans un ballon qu'elle remplit entièrement, et l'on mesure le gaz dégagé. Le tube abducteur, qui descend dans une éprouvette renversée sur le mercure, est également plein d'eau (fig. 12).

Fig. 12. — Extraction de l'air contenu dans l'eau.

On reconnaît la présence des matières organiques en évaporant l'eau à siccité au bain-marie et mouillant le résidu avec l'acide sulfurique, qui les noircit. Pour doser la quantité de matières organiques, on pèse le résidu total obtenu par l'évaporation du poids donné d'eau, puis on le calcine pour détruire les matières organiques; une seconde pesée indique leur proportion.

Les principes minéraux peuvent être reconnus au moyen des divers réactifs; on les dose facilement en

évaporant de l'eau et pesant le résidu après calcination. Lorsqu'une eau renferme plus de $0^{gr},25$ de carbonate de chaux par litre, on le reconnaît rapidement à ce qu'elle se trouble par l'ébullition, le bicarbonate de chaux se décomposant en acide carbonique qui se dégage et en carbonate de chaux qui se précipite.

Le dosage des principes fixes de l'eau peut s'opérer rapidement au moyen d'un procédé d'analyse connu sous le nom d'*hydrotimétrie.*

35. HYDROTIMÉTRIE. — Les matériaux fixes des eaux douces sont presque entièrement formés de sels de chaux et de magnésie. Les autres substances s'y trouvent en proportions peu sensibles; il suffit donc de déterminer la proportion des premières; c'est à quoi l'on arrive au moyen de l'analyse hydrotimétrique.

Ce procédé d'analyse est fondé sur la propriété que possède le savon de donner avec l'eau distillée pure une mousse persistante, tandis que les eaux calcaires ou magnésiennes ne donnent de mousse que lorsque tous leurs sels ont été précipités par le savon à l'état de stéarate de chaux ou de magnésie. Il est donc d'une grande importance d'employer des eaux non calcaires pour le blanchissage du linge, puisqu'avec des eaux calcaires une partie du savon, se combinant avec les sels de chaux, n'est pas utilisée. Avec certaines eaux, la perte de savon peut s'élever à 12 kilogrammes par mètre cube.

Ceci étant posé, si l'on fait une solution de savon dans l'alcool et qu'on la verse goutte à goutte dans une eau calcaire, il ne se fera de mousse qu'alors que tout le sel calcaire aura décomposé une quantité correspondante de savon : pour avoir la richesse de l'eau en sels calcaires, il suffit d'avoir une solution titrée de savon.

Le mode opératoire est le suivant :

On prépare une liqueur titrée de savon en dissolvant à chaux 50 grammes de savon blanc amygdalin dans 800 grammes d'alcool à 90° et 500 grammes d'eau distillée.

On prend une quantité de cette liqueur égale à 2 centimètres cubes 4; on l'introduit dans une burette d'une

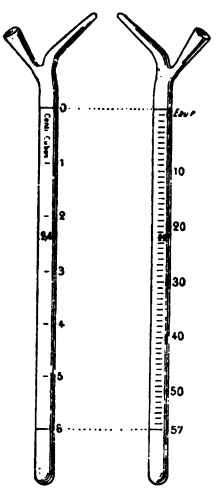


Fig. 13. — Burette hydrotimétrique.

contenance totale de 7 centimètres cubes (fig. 13), et l'on divise la capacité de 2 centimètres cubes 4 en 53 parties. La liqueur est telle que 22 des divisions renferment une quantité de solution savonneuse qui neutralise 1 centigramme de chlorure de calcium. Le n° 0 de ces divisions, placées du haut en bas de la burette, comme le montre la figure ci-dessus, n'est pas marqué au premier trait, mais au second; on a constaté en effet que la quantité de solution savonneuse corres-

pondant à cette première division est nécessaire pour amener une mousse persistante dans 40 centimètres cubes d'*eau distillée pure*. Au-dessous du chiffre 22, on continue à marquer sur la burette des divisions égales.

22 des divisions correspondant à 1 centigramme de chlorure de calcium, chaque division, dite *degré hydrotimétrique*, correspond à un poids de chlorure de calcium égal à

$$\frac{0^{gr},01}{22}.$$

Comme on fait l'essai des eaux sur une quantité de 40 centimètres cubes, c'est-à-dire sur le 25e d'un litre, chaque degré hydrotimétrique de solution savonneuse employé par ces 40 centimètres cubes représentera une quantité de chlorure de calcium 25 fois plus grande pour le litre. L'essai fait sur 40 centimètres cubes représente donc pour chaque degré hydrotimétrique un poids de chlorure de calcium par litre égal à

$$\frac{0^{gr},01}{22} \times 25 = 0,0114.$$

Il suffit donc, pour avoir la richesse d'une eau en sels calcaires (supposés à l'état de chlorure de calcium), de multiplier par 0, 0114 le nombre de degrés hydrotimétriques consommés par 40 centimètres cubes de l'eau à essayer.

Comme les poids moléculaires des sels calcaires ne sont pas très différents, on peut admettre, avec une exactitude suffisante pour la pratique, que le chiffre donné par l'analyse indique la quantité des sels calcaires et magnésiens, quels qu'ils soient. Ainsi, une

eau qui marque 20° hydrotimétriques renferme de 0gr,23 à 0gr,24 de sels calcaires par litre.

Pour faire l'essai, on remplit la burette hydrotimétrique de la liqueur d'épreuve; on prend un flacon dans lequel un trait circulaire indique une capacité de 40 centimètres cubes, et l'on remplit cette capacité de l'eau à essayer. On ajoute alors goutte à goutte la liqueur de savon à l'aide de la burette graduée, jusqu'à ce que par l'agitation il se forme une mousse persistante. Cette mousse doit constituer à la surface du liquide une couche régulière de plus d'un demi-centimètre d'épaisseur, et se maintenir au moins dix minutes sans s'affaisser (Boutron et Boudet).

On peut classer les eaux calcaires d'après leur degré hydrotimétrique.

Les eaux dont le titre ne dépasse pas 30° hydrotimétriques contiennent de 31 à 32 centigrammes de sels par litre; elles sont d'un excellent usage pour la boisson, le blanchissage, la cuisson des légumes.

Les eaux qui marquent de 30 à 90°, sans être insalubres, sont plus lourdes à l'estomac; elles sont impropres au savonnage du linge et à la cuisson des légumes.

Enfin, au-dessus de 90° hydrotimétriques, les eaux calcaires sont impropres à tous les usages domestiques et industriels.

36. Nous ne faisons qu'indiquer ici les principes de l'analyse des eaux. On trouvera les procédés à suivre pour faire une analyse complète d'une eau très bien exposés dans une *Instruction* rédigée en 1885 par M. le Dr G. Pouchet et approuvée par le Comité consultatif d'hygiène publique de France. L'auteur termine cette Instruction en disant : « Il serait certes fort désirable que cet examen de l'eau fût complété par une recherche microscopique pouvant éclairer sur la nature des orga-

nismes vivants existant dans ce liquide. Mais, outre que les méthodes d'analyse biologique ne sont praticables que par des hommes rompus aux délicatesses de la technique microscopique, il faut reconnaître que les résultats obtenus jusqu'à ce jour sont encore bien peu probants, et, d'autre part, cet examen paraît absolument inutile pour les eaux de sources qui sont filtrées presque à stérilisation par les couches du sol qu'elles traversent; or ce sont surtout ces dernières eaux qui sont recherchées pour l'alimentation. »

37. *Purification des eaux.* — Dans les villes où l'on a recours à l'eau des fleuves, souvent limoneuse après les grandes crues et les pluies, on la purifie par le repos suivi de la filtration. Les fontaines filtrantes sont formées de grès poreux, à travers lesquels passe l'eau en se débarrassant des particules solides qu'elle tenait en suspension; mais si elle contient des substances organiques dissoutes, ou des gaz infects comme l'acide sulfhydrique, on est obligé de la filtrer sur le charbon de bois, qui fixe les gaz et les matières organiques.

Les procédés de filtration au charbon ne sont pas applicables aux grandes quantités d'eau que consomment les villes, et les eaux de Paris sont simplement purifiées par le repos dans les réservoirs et par la filtration chez les particuliers.

Depuis quelque temps, on se sert d'un filtre dû à M. A. Gautier et à M. Chamberland et formé de tubes en porcelaine dégourdie, que l'eau traverse quand elle est soumise à une pression suffisante. Ces filtres ont l'avantage sur les précédents d'arrêter même les micro-organismes pathogéniques et de fournir une eau absolument inoffensive.

Lorsqu'on est obligé de se servir d'eaux lourdes, riches en sels calcaires, sulfate ou carbonate de chaux,

on peut les rendre propres à la consommation en y ajoutant du carbonate de soude cristallisé, 60 centigrammes par litre, si le degré hydrotimétique ne dépasse pas 60. Au-dessus de ce chiffre, en ajoutant à l'eau une quantité de carbonate de soude double de celle que marque le degré hydrotimétrique, on aura une eau bonne pour le lavage du linge et la cuisson des légumes, mais qui ne pourra être employée en boisson.

Le carbonate de soude agit en précipitant les sels de chaux à l'état de carbonate insoluble, qu'on sépare au moyen du filtre ou par décantation.

38. Eaux médicinales. — Les eaux médicinales ou minérales ne sont pas potables, excepté les eaux acidules et faiblement minéralisées, qui sont au contraire très recherchées comme boissons de table.

Les eaux minérales sont divisées en sept classes, suivant la nature des principes qui y dominent. Celles qui sortent du sol à une température supérieure à 20° sont dites *thermales*.

Eaux alcalines. — Elles sont froides et renferment des bicarbonates alcalins (eaux de Vichy, de Vals, d'Ems).

Eaux acidules. — Elles sont caractérisées par la présence du gaz carbonique; ce sont elles qu'on utilise comme boisson ordinaire; elles comprennent les eaux de Seltz, de Saint-Galmier, de Condillac.

Eaux chlorurées. — Chaudes ou froides; elles renferment du chlorure de sodium, de potassium, de magnésium (de 3 à 25 grammes par litre) [eaux de Niederbronn, Balaruc, Bourbon-l'Archambault].

Eaux sulfatées. — Caractérisées par le sulfate de magnésie, comme les eaux d'Epsom, de Sedlitz, ou par le sulfate de soude, comme l'eau de Carlsbad.

Eaux sulfureuses. — Elles contiennent des sulfures alcalins comme les eaux des Pyrénées, et sont presque toujours thermales.

Eaux ferrugineuses. — Elles doivent leurs propriétés à la présence du fer; elles sont nombreuses : on cite les eaux de Spa, Pyrmon, Forges, Bussang, Orezza.

Eaux bromurées et iodurées. — Elles contiennent des bromures et des iodures alcalins; telle est l'eau de Saxon.

39. L'eau de mer se rapproche des eaux fortement minéralisées. On y trouve de 32 à 38 grammes de principes solides par litre, formés surtout de chlorure de sodium (20 grammes par litre), de sulfate de magnésie, de chaux, de bromures et d'iodures de potassium et de sodium, etc.

On rend l'eau de mer potable par la distillation, en ayant soin d'aérer l'eau distillée.

CHAPITRE III

THÉORIES CHIMIQUES

Loi des proportions définies. — Loi des volumes. — Nombres proportionnels, équivalents. — Théorie atomique. — Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Poids moléculaires. — Poids atomiques.

40. Loi des proportions définies. — Quel que soit le procédé employé, analytique ou synthétique, pour déterminer la composition de l'eau, nous constatons que l'eau renferme une partie d'hydrogène et huit parties d'oxygène. Nous ne pouvons pas faire qu'elle renferme une plus grande quantité de l'un ou de l'autre de ces éléments.

Quand nous combinons l'hydrogène et l'oxygène dans l'eudiomètre et que nous mettons l'un d'eux en excès, nous retrouvons cet excès après que la combinaison s'est opérée.

D'après ce fait et d'après l'analyse de tous les corps connus, on a formulé cette loi fondamentale de la chimie :

Les corps se combinent en proportions définies, loi qu'on exprime encore en disant :

Les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent sont invariables pour chaque combinaison.

Les notions sur lesquelles est fondée cette loi ont com-

mencé à s'introduire dans la science après les belles recherches de Richter sur la composition des sels. Néanmoins la loi des proportions définies n'a été établie et adoptée qu'au commencement du siècle, grâce aux travaux du chimiste français Proust, et contrairement à l'opinion de Berthollet, qui, se fondant sur des résultats analytiques défectueux, croyait que les corps peuvent se combiner en proportions variables pour donner un même composé.

41. **Loi des volumes.** — Si nous considérons non les rapports pondéraux, mais les rapports de volume, nous voyons que dans l'eau 2 volumes d'hydrogène, 1 volume d'oxygène se combinent pour donner 2 volumes de vapeur d'eau; les volumes constituants et les volumes constitués sont les uns et les autres dans des rapports simples. Ces rapports simples s'observent dans un grand nombre de combinaisons. Gay-Lussac, qui les a signalés le premier, a établi les lois connues sous le nom de *lois des volumes* ou *lois de Gay-Lussac:*

1° *Les volumes des gaz ou des vapeurs qui se combinent sont entre eux dans des rapports simples.*

2° *Le volume d'un gaz composé ou de la vapeur d'un corps composé est toujours dans un rapport simple avec les volumes des gaz ou des vapeurs qui les constituent.*

A l'appui de ces lois, citons les exemples suivants :

1 vol. hydrogène et 1 vol. chlore donnent.	2 vol. acide chlorhyd.
1 vol. oxygène et 2 vol. hydrogène.....	2 vol. vapeur d'eau.
1 vol. hydrogène et 3 vol. azote.....	2 vol. gaz ammoniac.

42. Lorsqu'un composé binaire est décomposé par un courant électrique, l'un des éléments (électronégatif) se rend au pôle positif, tandis que l'autre

(électro-positif) se rend au pôle négatif. Pour règle de nomenclature, on a admis qu'on désignerait les composés binaires en nommant le premier le corps électronégatif : l'eau est donc l'oxyde d'hydrogène. Comme on a découvert une seconde combinaison d'hydrogène et d'oxygène renfermant plus d'oxygène que l'eau, on a désigné cette dernière sous le nom de *protoxyde d'hydrogène.*

Ce nom nous indique simplement quels éléments renferme l'eau ; nous pourrions à la rigueur avoir une écriture plus abrégée, en représentant l'hydrogène par la lettre H, l'oxygène par la lettre O ; mais, si ces symboles ne devaient rappeler que des noms, nous ne serions guère plus avancés.

De même, quand nous représentons la préparation de l'hydrogène par l'équation

$$\underbrace{\text{Acide chlorhydrique}}_{\text{Chlore, Hydrogène.}} + \text{Zinc} = \underbrace{\text{Chlorure de zinc}}_{\text{Chlore, Zinc.}} + \text{Hydrogène}$$

nous indiquons simplement le fait de la décomposition, mais nous ne disons rien de la quantité de zinc qui entre en réaction, de la quantité d'hydrogène mis en liberté, etc.

Il nous faut donc trouver un mode abrégé de représentation qui nous fasse connaître la nature des corps réagissants, le poids et le volume suivant lesquels ils réagissent. Ce mode abrégé de représentation nous est fourni par l'emploi des symboles et des formules.

THÉORIES CHIMIQUES

43. **Nombres proportionnels, équivalents.** — Si nous déterminons par l'analyse les poids des corps

qui se combinent à un poids donné d'un même élément, par exemple à 8 d'oxygène, nous constatons que ces poids représentent également les rapports pondéraux suivant lesquels ces corps se combinent entre eux.

Par exemple :

L'oxyde de potassium renferme.	8 oxygène, 39 potassium.
L'eau.....	8 oxygène, 1 hydrogène.
Le gaz hypochloreux.....	8 oxygène, 35,5 chlore.
L'oxyde de calcium.....	8 oxygène, 20 calcium.

et si l'on examine les combinaisons que forme le chlore avec l'hydrogène, le potassium, le calcium, on trouve que :

Le chlorure de calcium renferme.	35,5 chlore, 20 calcium.
Le chlorure de potassium.....	35,5 chlore, 39 potassium.
L'acide chlorhydrique.....	35,5 chlore, 1 hydrogène.

Par conséquent, les quantités de 35,5 de chlore et de 39 de potassium, qui s'unissent à 8 d'oxygène, se combinent entre elles dans les mêmes rapports pour fournir du chlorure de potassium.

Les chiffres 35,5 du chlore, 39 du potassium, 1 de l'hydrogène, 20 du calcium, représentent donc les proportions suivant lesquelles les corps se combinent; on les appelle *nombres proportionnels.*

Mais si l'on considère qu'on peut combiner avec 8 d'oxygène

39 de potassium,
23 de sodium,
20 de calcium,
32,5 de zinc, etc.,

on en conclut que ces quantités s'équivalent entre elles, puisqu'elles s'unissent à un même poids d'oxy-

gène. De même, 35,5 de chlore et 8 d'oxygène, qui peuvent se remplacer dans leurs combinaisons avec les métaux, s'équivalent entre elles; de là, en généralisant à tort ces exemples, on a appelé les nombres proportionnels rapportés à 8 d'oxygène, *équivalents*.

44. Voyons maintenant quel usage nous pouvons faire des nombres proportionnels pour représenter les réactions. Plus tard, je dirai en quelques mots pourquoi l'expression d'*équivalents* est mal choisie et va au delà de l'expérimentation.

Si l'on représente les corps simples par l'initiale de leur nom français ou de leur nom latin, et qu'à chacun de ces symboles on assigne le nombre proportionnel donné par l'analyse des corps oxygénés, nous serons en possession d'un système d'écriture chimique qui nous permettra de représenter les corps par une courte formule.

L'hydrogène étant représenté par la lettre H avec le nombre proportionnel 1 et l'oxygène par la lettre O avec le nombre proportionnel 8, on écrira l'eau HO, et l'on verra que l'eau est composée de 1 partie d'hydrogène et de 8 parties d'oxygène. De même si nous voulons formuler la décomposition de l'eau par le sodium Na, dont le nombre proportionnel est 23, l'équation

$$HO + Na = NaO + H$$

nous indique que 23 parties de sodium décomposent 9 parties d'eau, fixent 8 d'oxygène et mettent en liberté 1 partie d'hydrogène.

Les rapports pondéraux suivant lesquels s'accomplit la réaction sont donc exactement indiqués; mais ces formules ne nous disent rien des rapports de volumes. Nous ne savons pas avec la formule HO que

l'eau renferme 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes de vapeur d'eau. Les nombres proportionnels déterminés par la simple analyse laissent donc entièrement dans l'ombre tout ce qui a trait à la composition volumétrique des corps : et dans la formule HO, si O représente 1 volume d'oxygène, le nombre proportionnel de l'hydrogène H correspond à 2 volumes de ce gaz.

De plus, en déterminant les nombres proportionnels d'après l'analyse des composés oxygénés, nous n'avons aucune règle qui nous fasse connaître le nombre à choisir, lorsqu'un même corps se combine en diverses proportions avec l'oxygène. Tel est le cuivre, qui fournit deux combinaisons, renfermant l'une 8 d'oxygène et 63,5 de cuivre, l'autre 8 d'oxygène et 31,75 de cuivre.

Enfin il n'est pas général, lorsque 2 corps se combinent avec un troisième, qu'ils se combinent entre eux suivant les mêmes proportions. Ainsi nous avons

Dans le protoxyde d'azote...	8 d'oxygène, 14 d'azote.
Dans l'eau.....	8 d'oxygène, 1 d'hydrogène.

Il semblerait donc, si la notion des équivalents était exacte, que 14 d'azote devraient s'unir à 1 d'hydrogène. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi; 14 d'azote se combinent avec 3 d'hydrogène et non avec 1 d'hydrogène; 14 d'azote ne sont donc pas l'équivalent de 8 d'oxygène, puisque 8 d'oxygène saturent 1 d'hydrogène et que 14 d'azote en fixent trois.

45. Sans rappeler toutes les autres critiques qu'on est en droit d'adresser à la notation des équivalents, il nous est permis de dire que ces nombres proportionnels souvent arbitrairement choisis n'ont que l'avantage d'indiquer des rapports pondéraux, qu'ils ne

tiennent pas compte des rapports en volumes, qu'en prenant le nom d'équivalents ils donnent une idée inexacte de la nature des combinaisons, etc.

Ces inconvénients et bien d'autres de la notation en équivalents font préférer aujourd'hui, par la grande majorité des chimistes, les nombres proportionnels auxquels conduit la théorie atomique.

Dans cette théorie, où nous avons à considérer la structure intime de la matière, nous avons non seulement à invoquer les lois rigoureuses de nombre, mais encore nous aurons à admettre des hypothèses, hypothèses, il est vrai, qui ont presque l'évidence d'une loi.

46. **Théorie atomique.** — On admet tout d'abord que la matière n'est pas divisible à l'infini, qu'elle est composée de particules extrêmement petites, insécables, indivisibles par les agents physiques, particules séparées les unes des autres par des lacunes et animées de mouvements comme le sont les astres dans l'univers : à ces particules on donne le nom de *molécules*. Cette hypothèse nous vient des Grecs; elle s'appuie sur la divisibilité de la matière, sur les changements de volume que subissent les corps suivant la variation de température ou de pression, etc. Nous devons supposer que cette hypothèse est démontrée; elle est un des points de départ de la théorie atomique.

Que nous poussions la division d'un corps composé à un point extrême, aussi loin que notre imagination peut aller, il est évident que la dernière particule, la molécule, sera elle-même composée et présentera la même composition que la substance dont elle fait partie. Arrivés à cette particule indivisible par les agents physiques, nous trouvons que cette particule est composée, et nous ne pourrons en séparer les éléments qu'en détruisant la molécule elle-même. Ainsi

la molécule de l'eau est, comme la totalité de l'eau, composée d'hydrogène et d'oxygène.

Comme nous ignorons et que nous ne pouvons savoir combien, dans un poids donné d'un corps, il existe de ces particules ou molécules indivisibles, il est impossible de déterminer le poids absolu d'une molécule, ce qui du reste aurait peu d'intérêt, si nous ne considérions que cette molécule. Ce qu'il nous importe de connaître, ce sont les rapports de poids des molécules des différents corps. Si nous représentons, par exemple, le poids de la molécule de l'hydrogène par le chiffre 2, par quel chiffre faudra-t-il représenter le poids de la molécule de l'oxygène, celui de la molécule d'eau?

Ces poids relatifs des molécules entre elles, rapportés à une unité de convention, sont ce qu'on appelle les *poids moléculaires*. Comment arriver à déterminer ces relations de poids?

47. Poids moléculaires. — *Hypothèse d'Avogadro.* — Ici nous avons recours à une hypothèse tellement probable qu'elle semble presque démontrée. Elle est fondée sur les propriétés des gaz.

Tous les gaz sous des pressions identiques et dans les mêmes conditions de température se dilatent ou se contractent d'une même quantité, quelle que soit leur densité, quelle que soit leur nature.

Il y a donc lieu de supposer que ces effets constants sont dus à ce que le gaz, sous le même volume, dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre de particules indivisibles, de molécules.

Telle est l'hypothèse qui fut émise en 1811 par un chimiste italien, Avogadro, et qui, reprise par Ampère en 1814, est aussi connue sous le nom de ce dernier.

L'hypothèse d'Avogadro est des plus fécondes; elle nous permet de résoudre le problème que nous nous posions plus haut, la relation des poids des molécules.

En effet :

Si les gaz renferment sous le même volume le même nombre de molécules, il est évident que les poids relatifs de ces gaz, c'est-à-dire leurs densités, représentent les poids relatifs des molécules. Qu'un litre de gaz renferme une seule molécule ou des milliards de molécules, les rapports seront identiques.

Ainsi le poids d'un volume d'hydrogène, c'est-à-dire sa densité rapportée à la densité de l'air prise pour unité, est représenté par le chiffre 0,0693. Le poids d'un même volume d'oxygène est de 1,1056. Du moment que l'un et l'autre renferment le même nombre de molécules, le poids de celles-ci est dans le même rapport de 0,0693 à 1,1056. Or ce rapport est sensiblement de 1 à 16, car

$$0{,}0693 : 1{,}1056 :: 1 : 15{,}95.$$

Il en résulte donc que la molécule de l'oxygène pèse seize fois plus que la molécule de l'hydrogène. De même, la densité de la vapeur d'eau étant de 0,622, on a

$$0{,}0693 : 0{,}622 :: 1 : 9.$$

On en conclut que la molécule de l'eau est neuf fois plus pesante que la molécule de l'hydrogène.

48. Pour établir les poids relatifs des molécules des corps, nous devons considérer ces corps à l'état gazeux, puisque c'est le seul état où ils renferment le même nombre de molécules et où par suite ils soient comparables. Mais il nous faut rapporter ces poids à une même unité de convention. Le gaz que nous choisissons est le plus léger de tous, le gaz hydrogène, et

c'est à un même volume d'hydrogène que nous comparons les volumes des autres gaz pour établir les poids relatifs des molécules.

Si nous prenions pour unité de comparaison 1 volume d'hydrogène, c'est-à-dire si nous faisions le poids de la molécule de l'hydrogène égal à un, nous dirions : Un volume d'hydrogène pesant 1, et le même volume de vapeur d'eau pesant 9 fois plus, les gaz renfermant le même nombre de molécules sous le même volume, le poids de la molécule d'eau sera égal à 9.

Mais, comme il ne s'agit que d'une mesure de convention, que nous représentions cette mesure, cette unité de comparaison par les chiffres 2, 4, 6 ou 8, les rapports seront toujours les mêmes. Il nous importe seulement de prendre le chiffre le plus simple, en ayant soin, pour la commodité du langage et du calcul, d'éviter les nombres fractionnaires. Guidés par ces vues, les chimistes ont adopté le chiffre de 2 volumes d'hydrogène pour terme de comparaison des autres corps gazeux; c'est dire qu'ils ont fait le poids moléculaire de l'hydrogène égal à 2 et ont rapporté le poids des autres molécules à ce poids moléculaire.

Toutes les fois qu'on dit que la formule d'un corps représente deux volumes de vapeur, on veut dire que le poids de la molécule est rapporté au poids moléculaire 2 de l'hydrogène.

Reprenons l'exemple de l'eau, pour jeter plus de lumière sur ce que ces notions ont d'obscur et d'abstrait.

En faisant le volume de l'hydrogène égal à 1, deux volumes égalent 2. La vapeur d'eau pesant neuf fois plus que l'hydrogène, si 2 volumes d'hydrogène pèsent 2, deux volumes de vapeur d'eau pèsent 18; le poids moléculaire de l'eau est donc 18.

Par cet exemple, nous voyons que, pour avoir le poids moléculaire d'un corps, il suffit de connaître sa densité à l'état de gaz par rapport à l'hydrogène et de multiplier cette densité par 2. En d'autres termes, les poids moléculaires sont représentés par les mêmes chiffres que le double des densités prises par rapport à l'hydrogène.

Il est facile de déterminer la densité des gaz ou des vapeurs par rapport à l'hydrogène pris pour unité, quand elle a été déterminée par rapport à l'air ; c'est une simple proportion à établir.

La densité de la vapeur d'eau est 0,622 par rapport à l'air ; celle de l'hydrogène, 0,0693 rapportée à la même unité. La relation de ces deux densités est donc donnée par la proportion suivante, où dans le second terme nous faisons la densité de l'hydrogène égale à l'unité :

$$0{,}0693 : 0{,}622 :: 1 : x,$$

ou

$$x = \frac{0{,}622}{0{,}0693}.$$

Nous obtenons la densité de vapeur d'un corps par rapport à l'hydrogène en divisant par 0,0693 (densité de l'hydrogène) la densité de ce corps par rapport à l'air. Dans l'exemple précédent, $x = 9$, et, comme les poids moléculaires sont les doubles des densités gazeuses par rapport à l'hydrogène, nous n'avons qu'à multiplier par 2 le chiffre 9 pour obtenir le poids moléculaire de l'eau égal à 18 et comparé à un même volume d'hydrogène que nous avons représenté par 2.

Le poids moléculaire de l'eau étant 18, nous avons l'équation

$$18 = \frac{0{,}622}{0{,}0693} \times 2 ;$$

remplaçons 18 par le signe PM, poids moléculaire, et la densité de la vapeur d'eau par le signe DV, qui représentera les densités gazeuses prises par rapport à l'air, l'équation précédente devient

$$PM = \frac{DV}{0{,}0693} \times 2,$$

formule générale qui nous permet de calculer le poids moléculaire d'un corps au moyen de sa densité de vapeur.

49. On peut transformer autrement une densité prise par rapport à l'air en densité rapportée à l'hydrogène, et arriver à une formule plus simple pour calculer les poids moléculaires.

L'hydrogène est 14,44 fois plus léger que l'air, ou il est à l'air comme 1 est à 14,44. Par conséquent, toutes les densités prises par rapport à l'air sont représentées par un chiffre 14,44 fois plus faible qu'il ne serait si elles étaient rapportées à l'hydrogène; donc, pour les rapporter à l'hydrogène, on doit les multiplier par 14,44.

Ainsi le chiffre 0,622, densité de la vapeur d'eau par rapport à l'air, doit être multiplié par 14,44 pour être rapporté à l'hydrogène :

$$0{,}0622 \times 14{,}44 = 9.$$

9 est la densité de la vapeur d'eau par rapport à l'hydrogène.

Comme nous avons vu que les poids moléculaires sont donnés par le double des densités rapportées à l'hydrogène, on obtiendra le poids moléculaire de l'eau en multipliant 9 par 2, c'est-à-dire par l'équation :

$$0{,}0622 \times 14{,}44 \times 2 = 18.$$

De cette formule, où 18 est le poids moléculaire de l'eau, nous déduisons une formule générale dans laquelle PM étant le poids moléculaire, DV la densité prise par rapport à l'air, nous avons

$$PM = DV \times 14{,}44 \times 2,$$

ou ce qui revient au même, 28,88 étant le double de 14,44,

$$PM = DV \times 28{,}88.$$

De tout ceci, il résulte que : *Pour déterminer le poids moléculaire d'un corps, on n'a qu'à multiplier sa densité gazeuse par le chiffre 28,88.* Les raisonnements précédents indiquent comment on arrive à cette formule.

50. Poids moléculaire des corps non volatils. — Pour déterminer les poids moléculaires des corps non volatils, c'est-à-dire des corps qu'on ne peut réduire en vapeurs, parce qu'ils se détruisent à une température supérieure à leur point de vaporisation, on a dû pendant longtemps avoir recours aux analogies chimiques. Ainsi soit à déterminer le poids moléculaire de l'acide chlorique qui n'est pas volatil et que la chaleur décompose facilement. L'analyse du chlorate de potasse montre que le chlore, l'oxygène, le potassium, sont dans les rapports de 35,5 de chlore, 48 ou 3×16 d'oxygène, et 39 de potassium, c'est-à-dire 1 atome de chlore, 3 atomes d'oxygène et 1 atome de potassium. Le symbole de potassium étant K, la formule la plus simple du chlorate de potassium serait ClO^3K, et par suite, comme les sels représentent les acides dont l'hydrogène est remplacé par un métal, la formule de l'acide chlorique serait ClO^3H. Mais on est en droit de

se demander si la molécule de l'acide chlorique n'est pas représentée par la formule double $Cl^2O^6K^2$.

Supposons un instant qu'il en soit ainsi; si l'acide chlorique a pour formule $Cl^2O^6H^2$, il aura 2 atomes d'hydrogène remplaçables par le potassium, et le remplacement d'un seul atome d'hydrogène devra donner un sel acide Cl^2O^6KH; pour l'obtenir, nous devrons donc mettre en présence une quantité d'acide chlorique représentée par la formule $Cl^2O^6H^2$, et une molécule de potasse KHO; on aurait alors :

$$Cl^2O^6H^2 + KHO = Cl^2O^6 \left\langle \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. + H^2O.$$

Mais si l'on fait l'expérience, on constate qu'on obtient un sel neutre de potassium et qu'il reste de l'acide chlorique en excès :

$$2ClO^3H + KHO = ClO^3K + ClO^3H + H^2O.$$

L'acide chlorique ne donne donc qu'un sel de potassium qui a pour formule ClO^3K, et par suite l'acide chlorique renferme ClO^3H.

51. *Loi de Raoult.* — M. Raoult, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble, vient de découvrir une loi qui permet de fixer le poids moléculaire des corps non volatils, et qui doit, à juste raison, porter le nom de *loi de Raoult*. Elle est basée sur l'abaissement du point de congélation des solutions, abaissement qui est en rapport avec le poids moléculaire des corps dissous.

Quand on dissout dans l'eau une substance organique dans les proportions de 1 gramme de la matière pour 100 grammes d'eau, on observe que le point de congélation de l'eau est retardé d'une certaine quantité;

ces retards varient dans les rapports de 1 à 20. Mais si l'on multiplie les chiffres qui représentent l'abaissement du point de température de congélation de l'eau par les poids moléculaires des corps dissous, on arrive à un nombre qui est à peu près le même et qui est voisin de 19; on peut donc dire que *les molécules des différentes matières organiques dissoutes dans une même quantité d'eau amènent sensiblement le même retard dans son point de congélation*, ou, ce qui revient au même, que *le retard du point de congélation de l'eau est inversement proportionnel aux poids moléculaires.*

C étant le retard apporté dans la congélation d'une solution aqueuse quelconque, et PM le poids moléculaire, 19 représente l'*abaissement moléculaire :*

$$C \times PM = 19.$$

Ce qui permet, en connaissant le retard apporté dans la congélation d'une solution aqueuse qui renferme 1 gramme d'une matière organique pour 100 grammes d'eau, de déterminer son poids moléculaire, car de

$$C \times PM = 19$$

on tire :

$$PM = \frac{19}{C}.$$

On peut ne pas s'astreindre à dissoudre 1 gramme de la matière dans 100 grammes d'eau; quelquefois on est obligé d'en dissoudre plus pour avoir un retard du point de congélation plus facilement appréciable; on a alors recours à la formule suivante, dans laquelle q est le poids de la substance dissoute, p le poids de l'eau :

$$PM = 19 \times \frac{100 \times 9}{Cp}.$$

Le chiffre 19 est égal pour toutes les substances organiques, excepté pour les ammoniums; c'est également le même chiffre qu'on observe pour les acides faibles et les bases faibles de nature minérale, mais il est de 35 à 40 pour les sels alcalins à acide monobasique, les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, la potasse, etc.

Beaucoup de corps étant insolubles dans l'eau, M. Raoult a étudié le retard du point de congélation de la benzine et de l'acide acétique cristallisable.

Avec l'acide acétique cristallisable, l'abaissement moléculaire est de 39 pour tous les corps, excepté pour trois : l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, où il est de moitié. Pour déterminer le poids moléculaire d'un corps d'après l'abaissement du point de congélation de l'acide acétique cristallisable, où il est dissous, on a

$$\text{PM} = 39 \times \frac{100 \times q}{\text{C}\,p}.$$

Avec la benzine, il y a des abaissements moléculaires : l'un est de 25 et appartient seulement aux acides et aux alcools; l'autre, plus général, appartient à toutes les autres matières organiques : par conséquent, quand on emploie la benzine comme dissolvant, et que le corps n'est ni un acide ni un alcool, on a son poids moléculaire par la formule :

$$\text{PM} = 49 \times \frac{100 \times q}{\text{C}\,p}.$$

Cette méthode, à laquelle M. Raoult donne le nom de *cryoscopie*, est extrêmement précieuse, et est aujourd'hui appliquée pour la fixation des poids moléculaires

des corps non volatils. Elle est entrée définitivement dans la science et a permis déjà de rectifier divers poids moléculaires.

52. Poids atomiques. — Nous savons comment on détermine le poids moléculaire des corps qu'on peut réduire à l'état gazeux; et nous avons insisté sur ce point que les molécules des corps composés sont également composées. Si nous comparons un grand nombre de molécules renfermant de l'oxygène au nombre de leurs éléments, nous verrons que ce corps y existe en proportions différentes, et nous arriverons à connaître la plus petite quantité d'oxygène que peut renfermer une molécule. Cette quantité d'oxygène, nous l'appellerons *atome*, car elle est vraiment insécable, indivisible.

On désigne sous le nom de *poids atomique* le chiffre qui représente la plus petite quantité d'un corps simple pouvant entrer dans les molécules des combinaisons. La fixation des poids atomiques est donc déterminée par la fixation des poids moléculaires. Soit en effet à déterminer le poids atomique de l'oxygène; dressons le tableau suivant des combinaisons oxygénées, dont on connaît la composition centésimale et le poids moléculaire :

	Poids moléculaire.	Composition en poids.					
Oxygène.....	32					32	oxygène.
Eau.....	18			2	hydrogène.	16	—
Alcool.....	46	24	charbon.	6	—	16	—
Acide acétique...	60	24	—	4	—	32	—
Éther.....	74	48	—	10	—	16	—
Acide sulfurique anhydre.....	80	32	soufre.		—	48	—

Ce tableau montre que la plus petite partie d'oxygène entrant dans la composition de ces corps est égale à 16, et, dans l'immensité des combinaisons oxygénées dont on a fixé le poids moléculaire, on n'en a jamais trouvé une seule qui renfermât une quantité d'oxygène inférieure à 16.

Avec l'hydrogène, faisons le même raisonnement pour connaître son poids atomique :

	Poids moléculaire.	Composition en poids.			
Hydrogène...	2			2	hydrogène.
Eau.....	18		16 oxygène.	2	—
Chloroforme..	131,5	106,5 chlore.	24 charb.	1	—
Acide chlorhydrique.....	36,5		35,5 chlore.	1	—
Acide sulfhydrique.....	34		32 soufre.	2	—
Ammoniaque.	17		14 azote	3	—

Dans toutes ces combinaisons, la plus petite quantité d'hydrogène qui existe dans la molécule est donc égale à 1 ; le poids atomique de l'hydrogène est 1, et c'est lui qui servira d'unité à laquelle nous pourrons rapporter les poids atomiques de tous les corps simples.

De ce qui précède, il résulte que le poids moléculaire de l'hydrogène étant 2, et le poids atomique étant 1, la molécule de l'hydrogène est elle-même composée de 2 atomes, et, comme la molécule de l'hydrogène est égale à 2 volumes, on voit que, pour ce corps, atome et volume se confondent. Beaucoup de corps ont également une molécule double de l'atome, mais ce n'est pas là une loi générale. Nous verrons que quelques corps simples ont une molécule qui renferme 4 atomes (arsenic, phosphore), tandis que le mercure, par exemple, ne renferme qu'un atome dans sa molécule.

53. L'analyse et la synthèse de l'eau nous ont montré qu'elle renferme :

En poids	En volumes
8 d'oxygène	1 volume d'oxygène.
1 d'hydrogène	2 volumes d'hydrogène.

Nous avons maintenant à ajouter à ces faits les notions suivantes : Le poids moléculaire de l'eau est égal à 18, ou, en d'autres termes, deux volumes de sa vapeur pèsent 18, deux volumes d'hydrogène pesant 2. Cette molécule renferme en poids 16 d'oxygène et 2 d'hydrogène, c'est-à-dire qu'elle est formée par la combinaison d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. Le poids moléculaire de l'eau, étant égal à 18, est la somme des poids atomiques des éléments constituants.

Si nous représentons l'atome d'hydrogène pesant 1 par le symbole H, l'atome d'oxygène pesant 16 par le symbole O, la formule H^2O nous résumera d'une façon précise tout ce que l'on sait de la composition pondérale et volumétrique de l'eau, de son poids moléculaire et des atomes des éléments qui la forment.

54. Les poids atomiques indiquent, aussi bien que les équivalents, les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent, mais de plus ils en font connaître les rapports volumétriques.

L'emploi des formules atomiques permet donc de synthétiser dans un court symbole la composition d'un corps, la nature et les proportions des éléments qui y figurent.

Si nous considérons la formule AzH^3 du gaz ammoniac, sachant que le poids atomique de l'azote est 14, nous savons, par l'inspection seule de cette formule, que le gaz ammoniac a un poids moléculaire égal à 17, qu'il renferme 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydro-

gène condensés en 2 volumes de gaz, que, sur 17 parties en poids, il y a 14 parties d'azote. De plus, il nous est possible d'arriver à déterminer la densité du gaz ammoniac par rapport à l'air sans avoir besoin de charger notre mémoire de ce chiffre.

De la formule qui sert à déterminer le poids moléculaire au moyen de la densité de vapeur, PM = DV × 28,88, nous tirons l'équation

$$DV = \frac{PM}{28,88}, \text{ ou } DV = \frac{1/2\ PM}{14,44}.$$

Pour obtenir la densité gazeuse d'un corps dont on connaît le poids moléculaire, il suffit donc de diviser la moitié du poids moléculaire par 14,44; le poids moléculaire, comme nous venons de le dire, nous est donné par la formule.

On peut aussi obtenir cette densité gazeuse en multipliant la moitié du poids moléculaire du corps par la densité de l'hydrogène. En effet, dans l'exemple du gaz ammoniac, puisque le poids moléculaire (2 volumes) du gaz ammoniac est de 17, celui de l'hydrogène (2 volumes) étant 2, un volume de gaz ammoniac pèse 8,5 fois autant qu'un volume d'hydrogène. Or la densité de l'hydrogène, par rapport à l'air, est de 0,0693; donc celle du gaz ammoniac est de 8,5 × 0,0693 = 0,589. Ce chiffre calculé se confond avec le chiffre de l'expérience.

Pour connaître la densité à l'état gazeux d'un corps, il suffit donc de multiplier la moitié de son poids moléculaire par 0,0693, densité de l'hydrogène.

$$DV = 1/2\ PM \times 0,0693.$$

Cette formule est d'Ampère; elle se déduit de celle que nous avons donnée plus haut,

$$DV = \frac{1/2\ PM}{14,44},$$

car 0,0693 étant égal à $\frac{1}{14,44}$,

$$\frac{1/2\ PM}{14,44} = 1/2\ PM \times 0,0693.$$

55. LISTE DES CORPS SIMPLES. — La liste suivante comprend les corps simples avec leurs symboles, leurs

NOMS	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES	ÉQUIVALENTS	NOMS	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES	ÉQUIVALENTS
Aluminium....	Al	27,5	13,75	Manganèse..	Mn	55	27,5
*Antimoine....	Sb	120	120	Mercure	Hg	200	100
*Argent	Ag	108	108	Molybdène..	Mo	96	48
*Arsenic.....	As	75	75	Nickel.....	Ni	59	29,5
*Azote.....	Az	14	14	Niobium....	Nb	94	47
Baryum.....	Ba	137	68,5	Or.....	Au	197	98,5
Bismuth	Bi	210	155	Osmium	Os	199,2	99,6
*Bore	Bo	11	11	Oxygène....	O	16	8
*Brome.....	Br	80	80	Palladium...	Pd	106,6	53,3
Cadmium	Cd	112	56	*Phosphore..	Ph	31	31
Calcium	Ca	40	20	Platine	Pt	197	98,5
Carbone	C	12	6	Plomb.....	Pb	207	103,5
Cérium	Ce	141	70,5	*Potassium ..	K	39	39
*Césium	Cs	133	133	Rhodium ...	Rh	104	52
*Chlore	Cl	35,5	35,5	*Rubidium...	Rb	85,36	85,36
Chrome.....	Cr	52,2	26,1	Ruthénium..	Ru	104,4	52,2
Cobalt.....	Co	59	29,5	Scandium...	Se	43,97	»
Cuivre.....	Cu	63,5	31,75	Sélénium....	Se	79	39,5
Didyme.....	Di	147	70,3	Silicium.....	Si	28	14
Erbium.....	Er	166	83	*Sodium.....	Na	23	23
Etain.....	Sn	118	59	Soufre.....	S	32	16
*Fer.....	Fe	56	28	Strontium...	Sr	87,5	43,75
Fluor..... ...	Fl	19	19	Tantale.....	Ta	182	91
Gallium	Ga	69,9	»	Tellure.....	Te	126	63
Germanium..	Ge	72,32	»	*Thallium ...	Tl	204	204
*Glucinium ...	Gl	13,88	6,94	Thorium....	Th	234,5	58,6
*Hydrogène...	H	1	1	Titane.....	Ti	50	25
Indium	In	113,4	56,7	Tungstène ..	W ou Tu	184	96
*Iode.....	I	127	127	Uranium	U	240	120
Iridium.....	Ir	193,2	96,61	*Vanadium ..	V	51,2	51,2
Lanthane	La	139	69,5	Yttrium	Yt	89,5	44,7
*Lithium	Li	7	7	Zinc.....	Zn	65	32,5
Magnésium ..	Mg	24	12	Zirconium ..	Zr	89,5	44,75

poids atomiques et leurs équivalents. On a marqué d'un astérisque les éléments dont le poids atomique et l'équivalent se confondent [1].

56. Grâce à l'emploi des symboles et des formules, nous pouvons traduire les réactions chimiques en équations où sont indiqués les rapports pondéraux et volumétriques des corps réagissants.

Représentons donc maintenant par des équations les réactions que nous avons signalées précédemment, en étudiant l'hydrogène et l'oxygène, et que nous avions représentées par des schémas.

Ainsi la production de l'oxygène par l'oxyde de mercure est représentée par la formule

$$HgO = Hg + O,$$

qui nous dit que 216 grammes d'oxyde de mercure fournissent 16 grammes d'oxygène et 200 grammes de mercure.

La décomposition du chlorate de potasse se fait en deux phases : d'abord,

$2ClO^3K$	=	ClO^4K	+	KCl	+	O^2
Chlorate de potassium.		Perchlorate de potassium.		Chlorure de potassium.		Oxygène.

puis le perchlorate se détruit :

ClO^4K	=	KCl	+	O^4
Perchlorate de potassium.		Chlorure de potassium.		

1. Pour plus de détails sur les théories chimiques, voir : *Introduction à la chimie : Théories et notations chimiques*, 1 volume in-18 que j'ai publié en 1884.

de telle sorte qu'en ne considérant que la réaction finale, on a

ClO^3K	=	ClK	+	O^3
Chlorate de potassium.		Chlorure de potassium.		Oxygène.

En consultant la table des poids atomiques, nous apprenons que le chlorate de potassium, formé d'un atome de chlore = 35,5, de 3 atomes d'oxygène $= 16 \times 3$, et d'un atome de potassium = 39, a un poids moléculaire égal à 122,5, somme des poids atomiques que renferme la molécule; par suite, 122 gr. 5 de chlorate de potassium laissent dégager $3 \times 16 = 48$ d'oxygène, et le résidu est formé de $39 + 35,5 = 74,5$ de chlorure de potassium.

De même pour les autres réactions; celle du fer sur l'hydrogène est représentée par :

$3H^2O$	+	Fe^2	=	Fe^2O^3	+	$3H^2$
3 molécules d'eau.		2 atomes de fer.		Oxyde ferrique.		Hydrogène.

L'action du zinc sur l'acide sulfurique est :

SO^4H^2	+	Zn	=	SO^4Zn	+	H^2
Acide sulfurique.		Zinc.		Sulfate de zinc.		Hydrogène.

Avec l'acide chlorhydrique, l'équation est :

$2HCl$	+	Zn	=	$ZnCl^2$	+	H^2
2 molécules d'acide chlorhydrique.		Zinc.		Chlorure de zinc.		Hydrogène.

56 *bis*. Résumons maintenant en quelques propositions ce que nous avons appris des poids moléculaires et des poids atomiques.

1° Volumes égaux de gaz renferment (dans les mêmes conditions de pression et de température) le même nombre de particules indivisibles ou molécules. (Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère.)

2° Les poids relatifs des molécules sont donnés par les densités relatives des gaz.

3° Nous comparons tous les gaz à un même volume d'hydrogène, et nous représentons ce volume d'hydrogène ou la molécule par 2; à cette unité nous rapportons tous les autres gaz.

4° Nous trouvons d'une façon abrégée cette relation au moyen de la formule $PM = DV \times 28{,}88$, c'est-à-dire que nous obtenons les poids moléculaires des corps en multipliant leur densité gazeuse par 28,88.

5° Les poids moléculaires étant fixés, nous déterminons la plus petite quantité des éléments que peuvent renfermer les molécules, ce qui nous fournit les poids relatifs des atomes.

Pour déterminer les poids atomiques, on a aussi recours à la considération des chaleurs spécifiques. Voir plus loin § 83.

CHAPITRE IV

EAU OXYGÉNÉE — OZONE

EAU OXYGÉNÉE

57. L'eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène, découverte par Thenard en 1818, renferme deux atomes d'oxygène et deux atomes d'hydrogène. Elle se produit par l'action de l'acide chlorhydrique HCl sur le bioxyde de baryum BaO^2. Il se forme du chlorure de baryum et du bioxyde d'hydrogène :

BaO^2	+	$2HCl$	=	$BaCl^2$	+	H^2O^2
Bioxyde de baryum.		Acide chlorhydrique.		Chlorure de baryum.		Bioxyde d'hydrogène.

La préparation de l'eau oxygénée à l'état de pureté est une opération difficile et qui demande beaucoup de précaution. Pour les usages industriels, on prépare de l'eau oxygénée faible, qui constitue une solution de 2 p. 100 environ d'eau oxygénée dans l'eau ordinaire. On l'obtient en ajoutant une bouillie de bioxyde de baryum à une solution d'acide hydrofluosilicique qui donne du fluosilicate de baryum insoluble.

Pour obtenir de l'eau oxygénée pure ne renfermant pas de substances étrangères, M. Hanriot distille dans le vide de l'eau oxygénée du commerce, puis redistille de nouveau jusqu'à moitié. La portion qui n'est pas

distillée dans cette seconde opération constitue une solution d'eau oxygénée pure, très concentrée, puisqu'elle fournit par sa décomposition 180 à 200 volumes d'oxygène.

58. *Propriétés.* — L'eau oxygénée pure est un liquide incolore, inodore, d'une saveur métallique, qui excite la salivation. Sa densité est de 1,452. Elle reste liquide par un froid de — 30°. Elle est peu stable et se décompose déjà partiellement à 20°; à 100°, elle se dédouble entièrement en eau et en oxygène en donnant 475 vol. d'oxygène. L'eau oxygénée faible est stable et peut être distillée dans le vide sans altération. (Hanriot.)

C'est en la détruisant par la chaleur et recueillant l'oxygène mis en liberté qu'on a analysé l'eau oxygénée. On a admis la formule H^2O^2 pour poids de la molécule, à cause de sa décomposition simple en oxygène et en eau; on ne peut en effet déterminer le poids de cette molécule par la densité de vapeur.

L'action de l'eau oxygénée sur les corps simples ou composés est de trois ordres :

1° Elle se décompose en oxydant les corps avec lesquels elle se trouve en contact; ainsi elle convertit l'oxyde de calcium CaO en bioxyde de calcium CaO^2, l'acide chromique, qui est rouge, en acide perchromique, qui est bleu. Cette réaction permet de caractériser l'eau oxygénée. Pour cela, on ajoute de l'eau oxygénée à une solution d'acide chromique, et l'on agite avec de l'éther. Celui-ci dissout l'acide perchromique et se colore en bleu.

Le sulfure de plomb, noir, est transformé par l'eau oxygénée en sulfate de plomb de couleur blanche. On a mis à profit cette propriété pour restaurer de vieux tableaux où les parties blanches peintes en carbonate

de plomb (céruse) étaient devenues noires par l'action de l'hydrogène sulfuré de l'atmosphère, qui avait converti la céruse en sulfure de plomb.

2° L'eau oxygénée est décomposée en eau et en oxygène libre par le simple contact de certains corps, qui eux-mêmes ne sont pas altérés : tels sont le charbon divisé, le platine, l'or, l'argent, le bioxyde de manganèse, etc. La fibrine de la chair jouit également de la propriété de décomposer l'eau oxygénée. Ces réactions curieuses rentrent dans la catégorie des phénomènes dits catalytiques, ce qui veut simplement dire que la cause prochaine nous en est entièrement inconnue.

3° Enfin l'eau oxygénée est décomposée par des corps qui se décomposent eux-mêmes. Quand on projette de l'oxyde d'argent Ag^2O dans de l'eau oxygénée, il y a décomposition immédiate avec explosion, production d'eau, d'argent métallique et d'oxygène libre :

$$H^2O^2 + Ag^2O = H^2O + O^2.$$

Un atome d'oxygène de l'eau oxygénée et un atome d'oxygène de l'oxyde d'argent se sont combinés pour donner une molécule d'oxygène. Nous savons en effet que le poids atomique de l'oxygène est égal à 16, mais que son poids moléculaire est de 32; sa molécule est formée de deux atomes.

59. *Usages.* — L'eau oxygénée à 10 ou 12 volumes a été d'abord employée pour restaurer les tableaux, puis, comme elle est un puissant décolorant des matières organiques, elle a été vendue, sous les noms d'*eau d'or, rosée printanière*, pour décolorer les cheveux châtains ou noirs et les faire passer à la couleur blonde. Cet emploi a donné l'idée de se servir de l'eau

oxygénée pour blanchir la soie, les plumes, l'ivoire, la laine, les étoffes de coton et de lin; on en fait maintenant une grande consommation.

MM. Paul Bert et Regnard ont montré que l'eau oxygénée est anti-fermentescible; on s'en est servi, à la place de phénol, pour le pansement des plaies.

OZONE

60. Depuis longtemps on a remarqué l'odeur particulière produite par les décharges répétées d'une machine électrique. Schœnbein, de Bâle, le premier, fit une étude attentive de ce phénomène, qu'il attribua à la formation d'un corps particulier : il désigna celui-ci sous le nom d'ozone, de ὄζω, je sens.

De nombreux travaux ont montré que l'ozone est constitué par une modification de l'oxygène lui-même.

L'ozone n'a jamais été isolé à l'état de pureté; on ne le connaît que mélangé à un excès de gaz oxygène, et c'est ce mélange qu'on nomme oxygène ozonisé.

On prépare d'ordinaire l'oxygène chargé d'ozone en faisant traverser le gaz par une série d'étincelles électriques; comme la chaleur détruit l'ozone, les étincelles les moins chaudes sont les plus favorables à sa production. La décharge électrique obscure est celle qui fournit le plus d'ozone avec une même quantité d'oxygène.

On se sert d'un appareil dû à M. Berthelot. Il se compose d'un gros tube en verre B, muni de deux tubulures C et D. Dans le tube B entre un tube A qui ferme hermétiquement le tube B à la partie supérieure. Le tube A renferme de l'eau acidulée d'acide sulfurique, et l'appareil est plongé dans une éprouvette F renfermant le même liquide; une électrode est plongée dans cette

éprouvette, une autre dans le liquide du tube A. L'oxygène arrive par le tube C, traverse l'espace annulaire compris entre le tube A et le tube B et ressort par le tube D, après avoir subi l'influence de la décharge obscure qui l'a en partie transformé en ozone. Pour joindre le tube D aux vases dans lesquels on veut recueillir l'ozone, comme on ne peut employer de caoutchouc qui serait oxydé, on fait passer le tube D dans un bouchon de liège que supporte un manchon en verre E dans lequel on verse du mercure, puis de l'acide sulfurique; le tube D, qui sort au-dessus de l'acide sulfurique, est coiffé d'un tube élargi par lequel passe l'oxygène ozonisé, qui n'est ainsi en contact avec aucune matière organique. Avec cet appareil, on obtient de l'oxygène renfermant 5 à 10 pour 100 d'ozone.

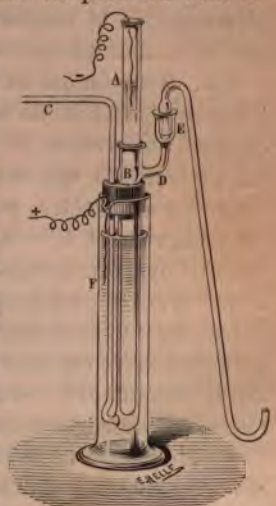


Fig. 14. — Appareil de M. Berthelot pour la production de l'ozone.

L'ozone se forme aussi dans des réactions chimiques; quand on traite le bioxyde de baryum par l'acide sulfurique, on obtient du sulfate de baryum et de l'oxygène; cet oxygène est fortement ozonisé.

Toutes les combustions lentes ou vives s'accompagnent de production d'ozone; quand la vapeur du phosphore s'oxyde à l'air, il y a de l'ozone formé.

L'ozone se trouve dans la nature, où il est fourni soit par l'électricité atmosphérique, soit par les oxydations nombreuses qui se produisent constamment.

61. *Propriétés.* — L'ozone ou du moins l'oxygène

ozonisé est incolore, d'une odeur pénétrante qui lui est propre et tellement forte que l'air en contenant $\frac{1}{1000000}$ est encore odorant. Concentré, il amène l'inflammation des muqueuses et occasionne facilement des maux de tête; sa saveur est sensible. Il est très soluble dans l'eau. Chauffé à 250°, l'oxygène ozonisé se détruit complètement, et le volume du gaz formé est plus grand que le volume primitif.

MM. Hautefeuille et Chapuis, en préparant l'ozone à une température de — 23°, ont obtenu de l'oxygène ozonisé renfermant 21 pour 100 de son poids d'ozone. Ils ont constaté que cet oxygène ozonisé, vu sous une longueur de 1 mètre, présente une couleur bleu d'azur. En comprimant à — 23° un mélange d'acide carbonique et d'oxygène ozonisé, ils ont obtenu un liquide bleu, formé d'acide carbonique liquide et d'ozone liquéfié.

L'ozone oxyde à froid des corps sur lesquels l'oxygène ordinaire est sans action. Cette propriété permet de le reconnaître : on se sert d'un papier rouge de tournesol imprégné d'iodure de potassium. L'ozone met l'iode en liberté et oxyde le potassium en le transformant en potasse, qui bleuit le papier rouge de tournesol. L'ozone oxyde à froid le phosphore, l'arsenic, le sulfure de plomb, les matières organiques, le mercure, etc. Il convertit l'acide arsénieux en acide arsénique ; cette réaction est utilisée pour doser la proportion d'ozone contenu dans l'oxygène ozonisé. On fait passer le gaz dans une solution titrée d'acide arsénieux, et l'on détermine par des procédés analytiques la quantité d'acide arsénique formé.

62. *Nature de l'ozone.* — L'ozone s'obtient par l'action de l'étincelle électrique sur l'oxygène pur et sec. Quand on ozonise un volume déterminé d'oxygène, ce volume diminue; si l'on chauffe cet oxygène ozonisé

à 250°, l'ozone se détruit, et le gaz, en se transformant en oxygène pur, reprend le volume qu'il avait avant d'être ozonisé. Ces faits montrent que l'ozone n'est autre que de l'oxygène condensé; sous un même volume, il renferme plus d'oxygène que la molécule de l'oxygène ordinaire. Cette dernière est formée de 2 atomes ou 2 volumes d'oxygène; la molécule de l'ozone est évidemment composée d'un plus grand nombre d'atomes. Quel est le poids de cette molécule?

Si l'ozone était pur, sa densité nous donnerait immédiatement son poids moléculaire; mais, comme il est toujours mélangé d'oxygène, on doit avoir recours à d'autres propriétés.

Lorsqu'on agite de l'oxygène ozonisé avec du protochlorure d'étain, l'ozone disparaît entièrement, et le volume gazeux diminue ; c'est que tout l'ozone s'est fixé sur le chlorure d'étain. Si l'on dose le poids d'oxygène absorbé par le chlorure d'étain et qu'on note la diminution de volume, on voit que le volume disparu est de 10 centimètres cubes pour une fixation de 0 gr. 021 d'oxygène. Par conséquent, cette quantité 0 gr. 021 d'oxygène occupait à l'état d'ozone 10 cent. cubes. Puisque nous avons ainsi le poids de 10 cent. cubes d'ozone, nous en déduisons immédiatement sa densité, qui est de 1,658. Du moment que nous connaissons sa densité, son poids moléculaire nous est donné par la formule $PM = DV \times 28{,}88$, et nous trouvons le chiffre 48. La molécule de l'ozone pèse donc 48; elle renferme 3 atomes d'oxygène et doit être représentée par la formule O^3, tandis que la molécule de l'oxygène ordinaire pèse 32, renferme 2 atomes et est représentée par la formule O^2.

Cette conclusion a été appuyée par l'étude de la diffusion de l'ozone dans l'air. Comme les gaz ont une

vitesse de diffusion inversement proportionnelle à la racine carrée de leur densité, on arrive, en déterminant cette vitesse de diffusion, à supposer à l'ozone une densité de 1,658, qui mène également au poids moléculaire 48.

La molécule de l'ozone (c'est-à-dire 2 volumes de ce corps) est donc formée par la condensation en 2 volumes de 3 volumes d'oxygène. Cette constitution rend compte de l'augmentation du volume d'ozone lorsqu'on le détruit par la chaleur :

(O^3)	=	3O
2 volumes d'ozone.		3 volumes d'oxygène.

et de sa destruction par le mercure sans qu'il change de volume :

(O^3)	+	Hg	=	O^2	+	HgO
2 volumes d'ozone.		Mercure.		2 volumes d'oxygène.		Oxyde de mercure.

Nous voyons par là quelle est l'importance de la notion de la molécule. Les changements de propriétés des corps simples, changements appelés ordinairement modifications allotropiques, résultent de la condensation différente des atomes dans les molécules.

CHAPITRE V

CHLORE — BROME — IODE — FLUOR

Chlore : Acide chlorhydrique. — Définition des acides. — Composés oxygénés du chlore. — Brome : Acide bromhydrique. — Iode : Acide iodhydrique. — Chaleurs spécifiques. — Relations des éléments de la famille du chlore. — Fluor. — Acide fluorhydrique.

CHLORE

63. Découvert par Scheele en 1774, le chlore fut caractérisé comme corps simple par les travaux de Gay-Lussac et Thenard et par ceux de H. Davy. C'est à ce dernier que revient l'honneur d'avoir affirmé le premier la nature élémentaire du chlore.

Préparation. — On prépare le chlore au moyen de l'acide chlorhydrique (solution aqueuse de gaz chlorhydrique HCl) et d'un minéral, le bioxyde de manganèse MnO^2. L'équation suivante indique la marche de la réaction :

MnO^2	+	$4HCl$	=	$MnCl^2$	+	$2H^2O$	+	Cl^2
Bioxyde de manganèse.		4 molécules d'acide chlorhydrique.		Chlorure de manganèse.		Eau.		Chlore.

Cette équation montre qu'on n'obtient que la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique.

On introduit, dans un ballon de verre (fig. 15) en

communication avec un flacon laveur, une partie de bioxyde de manganèse et 4 parties d'acide chlorhydrique ordinaire, et l'on chauffe légèrement. On recueille le gaz chlore dans une éprouvette pleine d'eau salée et renversée sur une cuve remplie d'eau également salée.

Fig. 15. — Préparation du chlore gazeux.

On n'emploie pas l'eau ordinaire, car elle dissoudrait une trop grande quantité de gaz. Le chlore ainsi obtenu est humide; lorsqu'on veut avoir du chlore sec, on lui fait traverser un tube plein de chlorure de calcium, qui l'amène à la partie inférieure d'un flacon bien desséché. Le chlore, en raison de sa densité plus grande, déplace l'air du flacon. On ne peut recueillir le chlore sec sur le mercure, car il se combine à froid avec ce métal.

Lorsqu'on veut obtenir une solution aqueuse de

chlore, on fait arriver le gaz dans une série de flacons à trois tubulures, dits flacons de Woolf et remplis d'eau.

On peut aussi préparer le chlore en chauffant 20 parties d'acide sulfurique étendu de 20 parties d'eau avec 12 parties de chlorure de sodium et 10 parties de peroxyde de manganèse :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2SO^4H^2} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2NaCl} + \underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} = \underset{\text{Sulfate de sodium.}}{SO^4Na^2} + \underset{\text{Sulfate de manganèse.}}{SO^4Mn} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

64. *Propriétés.* — Le chlore est un gaz jaune verdâtre; de là son nom (χλωρὸς, jaune verdâtre). Sa densité est égale à 2,44; de cette densité on déduit le poids moléculaire :

$$PM = 2{,}44 \times 28{,}88 = 71.$$

Le poids moléculaire égal à 71 indique que le chlore est 35,5 fois plus dense que l'hydrogène.

L'analyse des différentes molécules qui renferment du chlore montre que l'atome pèse 35,5. La molécule du chlore par suite est composée de 2 atomes, et l'atome de chlore correspond à un volume représenté par le symbole Cl.

Un litre de chlore pèse 3 gr. 152.

Le chlore se liquéfie facilement ; à — 12°,5, sous une pression de 8 atmosphères 1/2, ou à la pression ordidaire par un froid de 50° au-dessous de zéro, il se condense en un liquide jaune, oléagineux, d'une densité de 1,33, entrant en ébullition à — 33°.

Il est très délétère et agit énergiquement sur l'orga-

nisme en amenant des suffocations et des quintes violentes de toux. L'eau-de-vie paraît être le meilleur antidote à employer, quand on a respiré quelques bulles de chlore.

65. Le chlore se dissout dans l'eau, mais il n'y est pas très soluble. Son maximum de solubilité est vers 8°, température à laquelle 1 volume d'eau absorbe 3 v. 04 de chlore, tandis qu'il n'en absorbe que 1 vol. 43 à 0°. Chauffée à 100°, cette solution perd tout son chlore ; refroidie à 0°, elle donne des cristaux jaune clair d'un hydrate de chlore renfermant Cl^2,$10H^2O$.

Le chlore est doué d'affinités très énergiques. Il s'unit directement aux métaux et à tous les métalloïdes, excepté l'oxygène, l'azote, le carbone. Beaucoup de combinaisons s'effectuent à la température ordinaire avec production de lumière et de chaleur. Ainsi l'antimoine en poudre prend feu quand on le projette dans un flacon plein de chlore sec.

Son affinité pour l'hydrogène est très grande. Ces deux gaz se combinent directement sous l'influence de la lumière diffuse en donnant du gaz chlorhydrique. Par l'approche d'un corps enflammé ou sous l'influence des rayons solaires directs, la combinaison se fait instantanément et a lieu avec explosion. Dans l'obscurité, les deux gaz restent indéfiniment en présence sans qu'il y ait réaction.

Cette affinité du chlore pour l'hydrogène est si grande qu'il décompose un grand nombre de corps hydrogénés. Si l'on dirige dans un tube au rouge du chlore et de la vapeur d'eau, il y a double décomposition, production de gaz chlorhydrique et d'oxygène :

Cl^2	+	H^2O	=	$2HCl$	+	O
Chlore.		Eau.		Gaz chlorhydrique.		Oxygène.

Cette décomposition de l'eau se fait lentement à la température ordinaire sous l'influence de la lumière directe ou diffuse. C'est pour cela que l'eau de chlore doit être conservée dans des flacons noirs; sinon, elle se détruit peu à peu en donnant du gaz chlorhydrique, tandis qu'il se dégage de l'oxygène. Cette affinité du chlore pour l'hydrogène explique son emploi dans le blanchiment des tissus. En décomposant l'eau, le chlore met en liberté de l'oxygène, qui oxyde la matière colorante et la détruit. Avant la découverte des propriétés du chlore, on réalisait cette oxydation des matières colorantes des toiles en étendant ces dernières sur des prés où elles subissaient pendant plusieurs années l'action de l'air et de l'eau. Dans l'industrie, on emploie d'ordinaire, non l'eau de chlore, d'un maniement difficile et d'un transport coûteux, mais des combinaisons connues sous le nom de chlorures décolorants et qui, sous un petit volume, renferment une grande quantité de chlore. (Voyez *Acide hypochloreux*, § 74.)

Le chlore gazeux est usité surtout pour la préparation des chlorures décolorants.

Le chlore mis en présence de l'hydrogène sulfuré le décompose instantanément en s'emparant de son hydrogène et séparant du soufre.

De même, lorsqu'on le dirige dans une solution de gaz ammoniac AzH^3, il fixe l'hydrogène et met l'azote en liberté.

Il attaque les matières organiques en leur enlevant de l'hydrogène, soit directement, soit parce qu'il décompose l'eau et met l'oxygène en liberté. Aussi sert-il comme désinfectant, en détruisant l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque et les substances odorantes d'origine organique qui se forment dans les fermentations putrides.

Le chlore sert à préparer les chlorures décolorants, dont la consommation est considérable. Aussi joue-t-il un grand rôle dans l'industrie. C'est un des réactifs les plus précieux des chimistes; il est d'un emploi journalier dans les recherches de chimie organique.

66. **Acide chlorhydrique.** — Nous avons dit que le gaz chlorhydrique se produit par l'union directe du chlore et de l'hydrogène sous l'influence de la lumière diffuse. Si l'on prend deux flacons d'égale capacité, remplis l'un d'hydrogène, l'autre de chlore, et qu'on place le second sur le premier, on voit, au bout de peu de temps d'exposition à la lumière diffuse, la couleur du chlore disparaître. Quand la combinaison est effectuée, on sépare les deux flacons sur la cuve à mercure, et l'on constate que le volume n'a pas changé. Un volume de chlore et un volume d'hydrogène ont donné, en se combinant, 2 volumes de gaz chlorhydrique.

67. *Préparation.* — On prépare le gaz chlorhydrique en chauffant du chlorure de sodium NaCl (3 parties) avec de l'acide sulfurique (3 parties) étendu de 1 partie d'eau.

On se sert d'un appareil analogue à celui qui sert à préparer le chlore, et l'on recueille le gaz chlorhydrique sur le mercure :

$2NaCl$	$+$	SO^4H^2	$=$	SO^4Na^2	$+$	$2HCl$
2 molécules de chlorure de sodium.		Acide sulfurique.		Sulfate de sodium.		2 molécules de gaz chlorhydrique.

Le gaz chlorhydrique se trouve dans les émanations des volcans; il existe à l'état libre dans les eaux de quelques rivières de l'Amérique du Sud; le rio Vinagre en renferme de 1 à 2 millièmes.

68. *Propriétés.* — Il est incolore, d'une odeur très

forte, piquante, acide, absolument irrespirable. Il rougit fortement la teinture de tournesol. A 10°, sous la pression de 18 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore, que l'on n'a pas encore réussi à solidifier.

Sa densité est de 1,27, et 1 litre pèse 1 gr. 62. D'après sa densité, on déduit le poids de sa molécule, qui est de 36,5. Les deux volumes de cette molécule sont formés, comme le montre la synthèse de ce gaz, par l'union sans condensation d'un volume ou un atome de chlore pesant 35,5 et d'un volume ou un atome d'hydrogène pesant 1.

Le gaz chlorhydrique est très avide d'eau ; aussi fume-t-il à l'air en se combinant à la vapeur d'eau atmosphérique. L'eau en dissout une grande quantité, près des 3/4 de son poids, et environ 450 fois son volume. La solution de gaz chlorhydrique constitue le réactif connu sous le nom d'acide chlorhydrique. On prépare cette solution en dirigeant le gaz chlorhydrique dans des flacons pleins d'eau.

A la température de 7°, la solution saturée de gaz chlorhydrique renferme en poids 42,43 p. 100 de gaz et 57,57 d'eau. Sa densité est de 1,21 (26°,5 à l'aréomètre de Baumé).

L'acide chlorhydrique du commerce a une densité de 1,17 à 1,18 et marque 22 à 23° Baumé ; il renferme de 34 à 36 p. 100 de gaz.

C'est à l'état de solution aqueuse qu'on emploie l'acide chlorhydrique dans les arts et dans la plupart des réactions chimiques.

La solution saturée de gaz chlorhydrique est incolore à l'état de pureté ; elle répand à l'air des fumées épaisses ; elle possède une saveur et une réaction acides. A 60°, elle entre en ébullition en perdant une partie du gaz dissous, mais elle en retient la plus grande

partie, et à 110°, sous la pression ordinaire, il distille un liquide renfermant 20 à 21 p. 100 de gaz chlorhydrique, d'une densité de 1,10.

L'acide chlorhydrique ordinaire du commerce, appelé esprit de sel, est impur et coloré en jaune par des chlorures métalliques.

La solution du gaz chlorhydrique dissout un grand nombre de métaux, fer, zinc, étain, en dégageant de l'hydrogène. Avec certaines combinaisons oxygénées des métaux, comme l'oxyde de mercure HgO, l'oxyde de calcium CaO, il fait la double décomposition; le chlore se porte sur le métal, tandis que l'hydrogène se combine à l'oxygène pour donner de l'eau :

CaO	$+$	$2HCl$	$=$	$CaCl^2$	$+$	H^2O
Oxyde de calcium.		Acide chlorhydrique.		Chlorure de calcium.		Eau.

Chauffé avec du bioxyde de manganèse, l'acide chlorhydrique donne du chlorure de manganèse, de l'eau et du chlore, ainsi que nous l'avons vu. Le dégagement de chlore en présence du bioxyde de manganèse est la réaction qui permet de caractériser l'acide chlorhydrique.

68 *bis*. *Analyse*. — Nous avons vu que la synthèse de l'acide chlorhydrique fait connaître sa composition. On peut aussi la déterminer par l'analyse. Dans une cloche courbe sur le mercure (fig. 16), on introduit un morceau de sodium, puis un volume mesuré de gaz chlorhydrique, et l'on chauffe celui-ci au moyen d'un bec de Bunsen. Le sodium devient incandescent, décompose le gaz chlorhydrique en s'emparant du chlore pour former du chlorure de sodium, et met l'hydrogène en liberté. Quand l'appareil est refroidi, on constate

que le volume de l'hydrogène est la moitié du volume du gaz chlorhydrique.

La molécule (2 volumes) de gaz chlorhydrique qui pèse 36,5 renferme donc 1 volume ou 1 atome d'hydrogène pesant 1, et par différence 1 volume ou 1 atome de chlore pesant 35,5.

Fig. 16. — Analyse du gaz chlorhydrique.

69. *Définition des acides et des bases.* — Le gaz chlorhydrique est un acide; c'est donc le lieu ici de désigner ce qu'on entend par le nom d'*acide.*

On peut définir un *acide* une combinaison d'hydrogène avec les éléments électro-négatifs, chlore, brome, iode, soufre, sélénium, tellure, ou avec un groupe d'éléments également électro-négatif, comme le groupe SO^4 dans l'acide sulfurique SO^4H^2. Les acides présentent, quand ils sont étendus d'eau, une saveur aigre, analogue à celle du vinaigre, et rougissent la substance bleue connue sous le nom de tournesol.

Reprenons et étendons cette définition : l'acide chlorhydrique, soumis à l'action d'un courant électrique, se dédouble en hydrogène, qui se rend au pôle négatif, et en chlore, qui se rend au pôle positif. De même, l'acide sulfurique SO^4H^2, soumis à l'électrolyse, se dédouble

en hydrogène, qui se rend au pôle négatif, et en un groupe SO^4 qui se rend au pôle positif. Mais le groupe électro-négatif SO^4 n'est pas un corps, une molécule; il est formé d'oxygène O qui se dégage et d'anhydride sulfurique SO^3, et comme l'électrolyse se fait dans des solutions aqueuses, SO^3 se combine à l'eau et régénère de l'acide sulfurique : finalement, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, on obtient de l'oxygène et l'acide sulfurique au pôle positif, tandis que de l'hydrogène se dégage au pôle négatif. On voit donc que dans l'électrolyse des acides il ne se rend jamais que de l'hydrogène au pôle négatif.

Dans les acides, cet hydrogène peut être remplacé par un autre élément électro-positif comme lui, un métal, et la combinaison qui résulte de cette substitution constitue un *sel* :

HCl	AgCl
Acide chlorhydrique.	Chlorure d'argent.

Cette substitution a lieu soit directement :

HCl	+	Na	=	NaCl	+	H
Acide chlorhydrique.		Sodium.		Chlorure de sodium.		Hydrogène.

soit par double décomposition :

HCl	+	NaOH	=	NaCl	+	H^2O
Acide chlorhydrique.		Hydrate de sodium.		Chlorure de sodium.		Eau.

Enfin la définition des acides est complétée par une notion nouvelle, celle de la *base*.

Les bases sont des combinaisons d'hydrogène, d'oxygène et de métaux qui présentent des propriétés in-

verses de celles des acides. Ces corps, dont nous pouvons prendre pour exemple la chaux ou hydrate de calcium CaO^2H^2, n'ont pas une saveur aigre, mais une saveur plus ou moins caustique ou styptique; ils ne rougissent pas le tournesol bleu, mais au contraire ils le ramènent à la couleur bleue quand il a été rougi par les acides.

Si, à une solution d'acide chlorhydrique rougie par l'addition de tournesol, nous ajoutons peu à peu une base, de l'eau de chaux par exemple, la couleur passera au bleu s'il y a excès d'eau de chaux, et redeviendra rouge par un excès d'acide chlorhydrique.

Mais nous pouvons mélanger l'acide chlorhydrique et l'eau de chaux en proportions telles que le mélange ne modifiera ni le tournesol rouge ni le tournesol bleu; c'est qu'alors l'acide et la base auront réciproquement neutralisé leurs propriétés; ils se seront combinés pour donner naissance à un *sel*. Après avoir étudié les métalloïdes, nous reviendrons sur les sels, et nous saisirons mieux alors les notions d'acides, de bases et de sels.

70. *Nomenclature des acides, des oxydes et des bases.* — Lorsqu'un acide est formé seulement de deux éléments (dont l'un est forcément l'hydrogène), on le dénomme en faisant suivre le mot *acide* d'un mot composé renfermant le nom de l'élément électro-négatif et la racine *hydr* de l'hydrogène, qu'on termine par la syllabe *ique*. Ainsi sont formés les noms d'*acide chlorhydrique*, *acide bromhydrique*, *acide iodhydrique*, *acide sulfhydrique*, etc.

Considérons maintenant les acides qui résultent de l'union de l'hydrogène avec un groupe oxygéné, électro-négatif. Lorsqu'un métalloïde ne donne que deux acides oxygénés, on désigne le moins oxygéné par le radical du nom du métalloïde, suivi de la désidence *eux*,

tandis qu'on emploie la désinence *ique* pour le plus oxygéné; mais si le métalloïde fournit un plus grand nombre d'acides oxygénés, on se servira du préfixe *hypo* pour désigner un acide moins oxygéné, et du préfixe *hyper* pour désigner un acide plus riche en oxygène. Les noms et les formules des quatre acides oxygénés du chlore font, mieux que toute définition, comprendre le principe de cette nomenclature; on a en effet :

L'acide hypochloreux.....	$ClOH$
— chloreux.....	ClO^2H
— chlorique.....	ClO^3H
— perchlorique.....	ClO^4H

Les composés oxygénés non acides sont appelés *oxydes* en faisant suivre ce mot du nom du corps combiné : oxyde d'antimoine, oxyde de calcium CaO, oxyde de baryum BaO. Si le corps simple forme deux combinaisons ou plus avec l'oxygène, la moins oxygénée est le protoxyde, la plus oxygénée est le bioxyde :

Az^2O, protoxyde d'azote.
AzO, bioxyde d'azote.
Az^2O^4, peroxyde d'azote.

Quant aux oxydes hydratés des métaux (les bases), on les nomme *hydrates* : KHO, hydrate de potassium; BaO^2H^2, hydrate de baryum.

Ces courtes notions de nomenclature nous suffisent pour le moment : elles se compléteront lorsque nous étudierons les sels.

71. RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Dans les cas d'empoisonnement par l'acide chlorhydrique, l'attention du médecin légiste est attirée par des circonstances extérieures qui lui permettent

de soupçonner l'emploi de cet acide. Les muqueuses de la bouche et celle de l'estomac présentent des eschares grisâtres; les matières vomies sur des carreaux calcaires ou sur du marbre les ont rongés avec effervescence; sur les vêtements noirs, l'acide laisse des taches rouges qu'on ne confondra pas avec les taches jaunes produites par l'acide azotique ou avec celles qu'amène l'acide sulfurique, et qui sont promptement suivies de la destruction du tissu.

Pour retrouver l'acide chlorhydrique dans un cadavre, on recueille les liquides contenus dans le canal digestif et on les jette sur un filtre; d'autre part, on coupe le canal digestif en petits morceaux, on le fait bouillir pendant une demi-heure dans une cornue avec de l'eau distillée, en ayant soin de renouveler l'eau, puis on filtre le liquide de la cornue et on le réunit à celui de l'estomac. On distille alors les liqueurs acides au bain d'huile jusqu'à 120°. S'il y a de l'acide chlorhydrique, il passe à la distillation avec les dernières portions d'eau. On constate l'acidité du liquide distillé à l'aide du papier de tournesol, et l'on y verse une solution d'azotate d'argent, tant qu'il se forme un précipité de chlorure d'argent lourd et cailleboté; on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave, on le dessèche, et finalement on le fond dans une petite capsule de porcelaine tarée. L'augmentation de poids de celle-ci indique la quantité de chlorure d'argent formé, et par suite celle de l'acide chlorhydrique recueilli, car 100 parties de chlorure d'argent correspondent à 25 gr. 4 d'acide chlorhydrique HCl.

Pour conclure à un empoisonnement par l'acide chlorhydrique, il faut avoir recueilli une quantité notable de chlorure d'argent, car le suc gastrique renferme normalement de l'*acide chlorhydrique*. Si la quantité

de chlorure d'argent ne dépasse pas 50 centigrammes, il peut provenir de l'acide chlorhydrique du suc gastrique.

72. **Composés oxygénés du chlore.** — Il existe plusieurs composés oxygénés du chlore jouant le rôle d'acides, c'est-à-dire représentant une combinaison d'hydrogène avec un groupe électro-négatif; ce sont :

L'acide hypochloreux.....	$ClHO$
— chloreux.....	$ClHO^2$
— chlorique.....	$ClHO^3$
— perchlorique.....	$ClHO^4$

Leurs formules sont faciles à retenir, car ils représentent de l'acide chlorhydrique, plus 1, 2, 3 ou 4 atomes d'oxygène.

Outre ces acides, il existe des composés oxygénés du chlore qui ne renferment pas d'hydrogène, mais qui, en présence de l'eau, régénèrent les acides précédents. Ce sont des anhydrides d'acides.

Ils comprennent : l'*anhydride hypochloreux* Cl^2O, qui, en fixant de l'eau, donne deux molécules d'acide hypochloreux :

Cl^2O	+	H^2O	=	$2ClOH$
Anhydride hypochloreux.		Eau.		2 molécules d'acide hypochloreux.

l'*anhydride chloreux* Cl^2O^3, correspondant à l'acide chloreux :

Cl^2O^3	+	H^2O	=	$2ClO^2H$
Anhydride chloreux.		Eau.		2 molécules d'acide chloreux.

et le *peroxyde de chlore* Cl^2O^4, qui est un anhydride mixte fournissant, par fixation d'eau, de l'acide chloreux et de l'acide chlorique :

Cl^2O^4	+	H^2O	=	ClO^2H	+	ClO^3H
Anhydride chloro-chlorique (peroxyde de chlore).		Eau.		Acide chloreux.		Acide chlorique.

Tous ces composés n'ont pas un grand intérêt pratique. Il suffit de dire quelques mots de l'acide hypochloreux et de l'acide chlorique. Mais auparavant, de l'examen des formules précédentes, nous devons tirer une notion nouvelle.

73. *Loi des proportions multiples.* — Nous avons vu que les corps se combinent en proportions définies. Si nous considérons les formules des acides oxygénés du chlore ClHO, $ClHO^2$, $ClHO^3$, $ClHO^4$, de leurs anhydrides Cl^2O, Cl^2O^3, Cl^2O^4, nous voyons en outre que l'oxygène se combine en proportions diverses avec le groupe ClH ou avec Cl^2 et qu'il se trouve dans des rapports simples, 1, 2, 3, 4, etc. Ce fait s'observe avec un grand nombre de corps : de là une loi, due à Dalton, qui complète celle des proportions définies et qui se formule ainsi :

Les corps se combinent non seulement en proportions définies, mais encore en proportions multiples.

Quand deux corps se combinent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux étant supposé fixe, les poids de l'autre seront entre eux dans des rapports simples.

74. Acide et anhydride hypochloreux. — Quand on dirige un courant de chlore sec sur de l'oxyde de mercure sec et refroidi, on obtient l'anhydride hypochloreux sous la forme d'un gaz jaune rougeâtre, se liquéfiant à — 20°, détonant avec violence sous l'influence de la chaleur, de la lumière et même spontanément, et qui, recueilli dans l'eau, se convertit en acide hypochloreux :

$$\underset{\text{Chlore.}}{2Cl^2} + \underset{\substack{\text{Oxyde}\\\text{de mercure.}}}{HgO} = \underset{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de mercure.}}}{HgCl^2} + \underset{\substack{\text{Anhydride}\\\text{hypochloreux.}}}{Cl^2O}$$

Cet acide n'a jamais été obtenu à l'état de pureté absolue; on ne le connaît qu'en solution plus ou moins concentrée. On prépare d'ordinaire cette solution en dirigeant un courant de chlore dans l'eau tenant en suspension de l'oxyde de mercure précipité; il se forme du chlorure de mercure qui se combine à l'excès d'oxyde pour donner un oxychlorure de mercure peu soluble, et l'acide hypochloreux se trouve en solution dans l'eau :

$$\underset{\text{Chlore.}}{2Cl^2} + \underset{\substack{\text{Oxyde}\\\text{de mercure.}}}{HgO} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de mercure.}}}{HgCl^2} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{hypochloreux.}}}{2ClHO}$$

Si au lieu d'oxyde de mercure on emploie l'oxyde de calcium ou de chaux, la première phase de la réaction est la même; il se produit du chlorure de calcium $CaCl^2$ et de l'acide hypochloreux.

$$2Cl^2 + CaO + H^2O = CaCl^2 + 2ClHO.$$

Mais l'acide hypochloreux formé réagit sur une nouvelle quantité de chaux pour donner de l'hypochlorite de calcium $(ClO)^2Ca$:

$$2ClHO + CaO = (ClO)^2Ca + H^2O.$$

La réaction finale est donc représentée par l'équation :

$$\underset{\text{Chlore.}}{2Cl^2} + \underset{\text{Chaux.}}{2CaO} = \underset{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de calcium.}}}{CaCl^2} + \underset{\substack{\text{Hypochlorite}\\\text{de calcium.}}}{(ClO)^2Ca}$$

Le mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium constitue le produit connu sous le nom de *chlorure de chaux*. Avec la potasse et la soude étendues, la réaction est du même ordre; il se forme un mélange de chlorure et d'hypochlorite. Ces mélanges, dont les propriétés sont dues aux hypochlorites, sont désignés dans l'industrie sous le nom de *chlorures décolorants;* nous y reviendrons plus tard en étudiant les sels.

L'acide hypochloreux est un agent décolorant énergique; il agit tout à la fois par son chlore et par son oxygène. En présence d'un corps oxydable, l'acide hypochloreux lui abandonne son oxygène en se dédoublant suivant l'équation : $ClHO = O + HCl$, mais l'acide chlorhydrique formé HCl réagit alors sur une nouvelle molécule d'acide hypochloreux pour donner du chlore et de l'eau :

$$HCl + ClHO = Cl^2 + H^2O,$$

ce qui fait que la décomposition complète de deux molécules d'acide hypochloreux en présence des matières oxydables est représentée par l'équation :

$$2ClHO = Cl^2 + O + H^2O.$$

Par conséquent, l'acide hypochloreux décolore les matières organiques en leur enlevant de l'hydrogène et par son chlore et par son oxygène. Une molécule d'acide hypochloreux agit comme deux molécules de chlore, en enlevant quatre atomes d'hydrogène aux composés organiques.

Dans l'industrie, on utilise ces propriétés; mais, au lieu d'acide hypochloreux, on emploie les chlorures décolorants qui se décomposent déjà par l'acide carbo-

nique de l'air en mettant de l'acide hypochloreux en liberté.

75. ACIDE CHLORIQUE. — Si l'on dirige un courant de chlore dans une solution étendue et froide de potasse, on obtient un mélange de chlorure et d'hypochlorite de potassium en vertu de la réaction citée plus haut, qui donne naissance aux chlorures décolorants.

Mais, avec une solution de potasse concentrée et sous l'influence de la chaleur, le phénomène est différent; il se produit du chlorure de potassium qui reste en dissolution, et du chlorate de potassium qui se précipite :

$$\underset{\text{Chlore.}}{6Cl} + \underset{\substack{\text{Hydrate de potassium} \\ \text{(potasse).}}}{6KHO} = \underset{\text{Chlorate de potassium.}}{ClO^3K} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{5KCl} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

(Pour plus de détails, voyez au chapitre POTASSIUM, *Chlorate de potassium.*)

Le chlorate de potassium est un sel blanc, peu soluble dans l'eau, et d'où l'on retire l'acide chlorique par un procédé compliqué qu'il est inutile de rapporter.

L'acide chlorique $ClHO^3$ est un liquide incolore sirupeux, instable, qui se décompose déjà à 40°. C'est un oxydant énergique; si l'on ajoute un peu d'acide chlorique à de l'alcool, celui-ci s'oxyde avec une énergie telle qu'il s'enflamme.

L'acide chlorique est inusité; son sel de potassium est employé dans les arts et dans la thérapeutique.

BROME

76. Le brome fut découvert en 1826, par Balard, dans les eaux mères des salines du Midi. Il se rencontre

dans la nature à l'état de combinaison avec les métaux, surtout avec le magnésium.

On le trouve dans l'eau de la mer, qui en renferme 0 gr. 40 à 0 gr. 60 par litre, dans les eaux mères des soudes de varechs, les eaux mères des salines. La mer Morte est très riche en bromures; elle contient par litre 2 gr. 15 de bromure de magnésium et 1 gramme de bromure de potassium. L'eau mère de la saline de Kreusnach fournit 66 grammes de brome par litre.

77. *Extraction.* — On extrait généralement le brome des eaux mères des soudes de varechs. Les varechs qui croissent sur les bords de l'Océan, et qu'on exploite sur les côtes de Bretagne et de Normandie, laissent par la combustion des cendres désignées sous le nom de soudes de varechs; ces cendres renferment des matières insolubles, sels de chaux, de magnésie, silice, et des sels solubles, chlorure de potassium, chlorure de sodium, sulfate de potassium, iodures et bromures alcalins, etc. Pour extraire ces divers principes, on épuise les cendres par l'eau, on soumet à l'évaporation la solution décantée de manière à retirer successivement le chlorure de sodium, le chlorure et le sulfate de potassium, qui se déposent. Quand les eaux mères marquent 55° à l'aréomètre de Baumé, on les utilise pour l'extraction du brome et de l'iode.

On les fait bouillir avec une petite quantité d'acide sulfurique pour décomposer les carbonates et sulfures alcalins qui s'y trouvent et se déposent à l'état de sulfates.

De la solution décantée, on commence par retirer l'iode qui est à l'état d'iodure alcalin. Le procédé d'extraction est fondé sur ce fait que le chlore, possédant des affinités plus énergiques que l'iode, le déplace de ses combinaisons.

On dirige dans la solution un courant de chlore; elle se trouble, se colore et laisse déposer de l'iode :

KI	+	Cl	=	KCl	+	I
Iodure de potassium.		Chlore.		Chlorure de potassium.		Iode.

Il faut éviter un excès de chlore qui déplacerait également le brome; l'iode est recueilli par lavage et par décantation. Nous verrons plus loin comment on le purifie.

La liqueur débarrassée d'iode renferme alors le brome à l'état de bromure de magnésium. On l'évapore à siccité, puis on mélange le résidu avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse, et l'on distille dans une chaudière en plomb en communication avec des récipients bien refroidis.

La réaction est représentée par l'équation suivante :

$2SO^4H^2$	=	$MgBr^2$	+	MnO^2	=	Br^2	+	SO^4Mg	+	SO^4Mn	+	$2H^2O$
Acide sulfurique.		Bromure de magnésium.		Bioxyde de manganèse.		Brome.		Sulfate de magnésium.		Sulfate de manganèse.		Eau.

Chaque tonne (1000 kilogr.) de soude de varechs fournit 400 grammes de brome et 5 kilogrammes d'iode.

78. *Propriétés.* — Le brome (de βρωμος, fétide) est liquide à la température ordinaire, d'une couleur rouge foncé, très dense; il offre une densité de 2,99 à 15°, de 3,18 à 0°. Pur et bien sec, il se solidifie en une masse lamelleuse qui fond à — 7°,3. Il entre en ébullition à 63°, mais il possède une grande tension de vapeur et se volatilise facilement à la température ordinaire. La densité de cette vapeur est de 5,54, ce qui donne 160 pour le poids moléculaire, d'après la formule

PM = 5,54 × 28,88. L'analyse des combinaisons où entre le brome montre que son poids atomique est de 80; par conséquent, la molécule du brome renferme 2 atomes. L'atome de brome est représenté par le symbole Br.

Le brome a une odeur forte et irritante; respiré en petite quantité, il amène dans la gorge et les fosses nasales une irritation très douloureuse. Il est très vénéneux et très caustique; il colore la peau en jaune persistant jusqu'à la chute de l'épiderme, et, si le contact dure quelques instants, il produit une vive inflammation accompagnée d'une sensation de brûlure aiguë.

Il est peu soluble dans l'eau, car la solution saturée à 5° n'en contient que 3gr,60 pour 100.

Comme le chlore, il a une grande tendance à s'unir à l'hydrogène. Aussi a-t-il un pouvoir décolorant intense. Néanmoins il ne s'unit pas directement à l'hydrogène sous l'influence de la lumière solaire. Cette combinaison n'a lieu qu'à une température élevée; on la réalise en dirigeant un courant d'hydrogène chargé de vapeur de brome dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Il s'unit facilement aux métaux et aux métalloïdes, excepté à l'oxygène, à l'azote et au charbon.

Les réactions du brome sont analogues à celles du chlore, mais moins énergiques. Il est chassé par ce dernier de ses combinaisons métalliques; si l'on verse quelques gouttes d'eau de chlore dans la solution d'un bromure, le brome est déplacé et colore la solution; en agitant celle-ci avec de l'éther, on réunit le brome, qui se dissout dans l'éther en le colorant en rouge brun.

Ses combinaisons oxygénées, obtenues indirecte-

ment, sont plus stables que celles du chlore ; en effet, s'il est déplacé par le chlore de ses combinaisons avec l'hydrogène ou avec les métaux, il déplace au contraire le chlore de ses dérivés oxygénés.

Le brome n'est employé dans l'industrie qu'à la préparation des bromures, mais c'est un des réactifs les plus précieux de la chimie organique ; il est devenu indispensable aux recherches.

79. ACIDE BROMHYDRIQUE. — La combinaison de brome et d'hydrogène, constituée comme le gaz chlorhydrique, renferme un atome ou un volume de brome et un atome ou un volume d'hydrogène condensés en deux volumes ; la molécule est donc représentée par la formule HBr.

C'est un gaz incolore, d'une densité de 2,80, ressemblant au gaz chlorhydrique, fumant à l'air, très soluble dans l'eau. C'est un acide énergique, rougissant le papier de tournesol et neutralisant parfaitement les bases pour donner des sels.

La solution d'acide bromhydrique saturée à 0° a une densité de 1,79 ; par l'action de la chaleur, elle perd une partie de son gaz. Il se forme un hydrate $BrH,5H^2O$ d'une densité de 1,480 et bouillant à 126°.

On obtient l'acide bromhydrique en décomposant par l'eau le bromure de phosphore $PhBr^3$, qui fournit de l'acide phosphoreux et du gaz bromhydrique, ou en faisant arriver du brome sur du phosphore placé sous l'eau :

$PhBr^3$	+	$3H^2O$	=	$3HBr$	+	PhH^3O^3
Bromure de phosphore.		Eau.		Acide bromhydrique.		Acide phosphoreux.

On ne peut le préparer comme l'acide chlorhydrique, en traitant un bromure par l'acide sulfurique, parce

qu'une partie de l'acide bromhydrique se décompose en présence de l'acide sulfurique, en le transformant en gaz sulfureux, et se convertissant lui-même en brome, de telle sorte que l'acide bromhydrique ainsi obtenu est toujours mélangé de brome libre :

SO^4H^2	+	$2HBr$	=	SO^2	+	$2H^2O$	+	Br^2
Acide sulfurique.		Gaz bromhydrique.		Gaz sulfureux.		Eau.		Brome.

L'acide bromhydrique ne s'emploie que dans les recherches de laboratoire.

Les composés oxygénés du brome sont analogues à ceux du chlore et ne sont pas usités.

IODE

80. Découvert par Courtois, en 1812, dans les soudes de varechs, l'iode a été étudié par Gay-Lussac et par H. Davy, qui, vers la même époque, firent connaître ses principales propriétés et démontrèrent sa nature élémentaire.

L'iode se trouve à l'état d'iodure alcalin, non seulement dans les soudes de varechs, mais encore dans l'eau de la mer, dans beaucoup d'eaux minérales et en petites quantités dans la plupart des eaux douces. On en rencontre également dans les éponges, l'huile de foie de morue, le salpêtre du Chili et du Pérou ou azotate de soude.

Nous avons dit plus haut, en parlant du brome, comment on extrait l'iode des soudes de varechs; pour le purifier, on lave le précipité d'iode brut, on le dessèche, et on le sublime dans des cornues de grès que l'on chauffe au bain de sable. L'iode sublimé se condense dans de vastes récipients en grès à faux fonds

percés de trous, par où s'écoule l'eau que renfermait encore l'iode, et le récipient se remplit de lamelles métalliques d'iode pur.

81. *Propriétés.* — L'iode est un corps solide, formé de lames hexagonales brillantes, d'un violet noir, presque opaque. Il fond à 113°,6, bout entre 175° et 180°, en émettant des vapeurs violettes, couleur qui lui a fait donner son nom (ιωδης, violet). Sa densité est de 4,948 à 17°. La densité de sa vapeur a été trouvée de 8,716. La molécule d'iode pèse 254; elle renferme deux atomes, ainsi que l'indique l'analyse de ses composés; l'atome pèse donc 127; on le représente par le symbole I.

L'iode a une odeur forte, beaucoup moins vive que celle du chlore et du brome; il a une grande tension de vapeur et donne des vapeurs violettes à la température ordinaire.

L'eau n'en dissout que 1/554 à 10 ou 12°. Il est très soluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone; ces solutions sont d'une belle couleur violette. Il se dissout dans l'alcool en le colorant en brun; la solution constitue la teinture d'iode employée en médecine et qui renferme 1 gramme d'iode pour 12 grammes d'alcool à 90°.

L'iode se rapproche du chlore et du brome par ses réactions, mais ses affinités sont moins énergiques; il est déplacé par ceux-ci de ses combinaisons métalliques. Si l'on verse dans la solution d'un iodure quelques gouttes d'eau de chlore ou de brome, l'iode est mis en liberté, et, quand on agite cette solution avec du chloroforme, ce dernier s'empare de l'iode et le dissout en se colorant en violet.

L'iode libre colore l'amidon en bleu, ce que ne font *ni le chlore* ni le brome; on met à profit cette pro-

priété pour reconnaître les iodures, en ajoutant à leur solution quelques gouttes de chlore qui déplace l'iode, et un peu d'empois d'amidon.

Comme le chlore et le brome, l'iode se combine aux métaux, à l'arsenic, à l'antimoine; la réaction dégage moins de chaleur. Il décompose l'hydrogène sulfuré en s'emparant de son hydrogène, et Dupasquier a basé sur cette réaction un procédé de dosage de l'hydrogène sulfuré que nous indiquons plus loin.

L'iode se combine à l'hydrogène au rouge et agit légèrement comme oxydant en présence de l'eau; néanmoins il ne possède pas de pouvoir décolorant.

L'iode est très irritant; il agit comme caustique, colore la peau en jaune et produit des inflammations locales, surtout sur les muqueuses. Ingéré à l'intérieur, il est toxique. On n'emploie l'iode pur qu'en applications topiques, sous forme de teinture ou de pommade. A l'état d'iodure de potassium, il est très usité.

82. Acide iodhydrique. — Il est gazeux, très soluble dans l'eau, constitué par l'union d'un atome d'iode et d'un atome d'hydrogène, et représenté par la formule HI. On le prépare en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore PhI^3. Il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique :

PhI^3	+	$3H^2O$	=	PhO^3H^3	+	$3HI$
Iodure de phosphore.		Eau.		Acide phosphoreux.		Acide iodhydrique.

Au lieu de préparer l'iodure de phosphore à l'avance, on chauffe doucement un mélange de 1 p. de phosphore, 20 p. d'iode et 15 p. d'eau.

Il est moins stable que les acides chlorhydrique et bromhydrique; la *solution* d'acide iodhydrique se dé-

compose spontanément en déposant de l'iode, tandis que son hydrogène se combine à l'oxygène de l'air.

L'acide iodhydrique n'est usité que dans les laboratoires de chimie.

Il existe plusieurs composés oxygénés de l'iode; l'un d'eux, l'acide iodique IO^3H, correspond à l'acide chlorique ClO^3H. L'acide iodique et les iodates sont inusités.

LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES

83. L'iode étant le premier élément solide à la température ordinaire que nous étudions, nous devons à ce propos faire connaître les ressources que la connaissance des chaleurs spécifiques des corps solides fournit pour la détermination des poids atomiques. En parlant précédemment des poids atomiques (page 71), nous avons vu seulement comment on les détermine au moyen de l'analyse des corps dont on a fixé les poids moléculaires.

La chaleur spécifique d'un corps est la quantité de chaleur que ce corps absorbe lorsque sa température s'élève de 1°, quantité de chaleur comparée à celle qu'un même poids d'eau absorberait pour élever également sa température de 1°.

Si l'on mélange un poids de mercure à la température de 100° avec un égal poids d'eau à 0°, on constate que la température du mélange est seulement de 3°; par conséquent, pour échauffer l'eau de 3°, il a fallu une quantité de chaleur représentée par les 97 degrés qu'a perdus le mercure. L'eau absorbe donc environ trente fois plus de chaleur que le mercure pour une même élévation de température. En prenant pour unité de chaleur spécifique la quantité de chaleur néces-

saire pour élever de 1° l'unité de poids de l'eau, on en conclut que, la chaleur spécifique de l'eau étant 1, celle du mercure est égale à 0,033.

Ceci étant posé, l'expérience a montré que la chaleur spécifique du brome solide entre — 78 et — 120° est 0,0843, c'est-à-dire que, si la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° 1 gramme d'eau est représentée par 1, celle qu'il faut pour élever de 1° 1 gramme de brome solide est de 0,0843.

Pour l'iode, l'expérience montre qu'elle est de 0,0541.

Si l'on considère en eux-mêmes les chiffres des chaleurs spécifiques des corps simples, on n'aperçoit aucune relation qui les unisse; mais, si on les rapporte aux poids atomiques de ces corps, on observe une loi des plus importantes.

En effet, le poids atomique du brome étant 80, et sa chaleur spécifique représentée par le chiffre 0,0843, si l'on multiplie 80 par 0,0843, le produit représentera la chaleur spécifique d'une quantité de brome correspondant à son poids atomique; ce produit est 6,764.

De même, si l'on multiplie la chaleur spécifique de l'iode 0,0541 par le poids atomique 127, le produit 6,847 représentera la chaleur spécifique d'une quantité d'iode correspondant à son poids atomique.

Or les chiffres 6,764 et 6,847 sont très voisins l'un de l'autre. On voit donc que l'iode et le brome, qui ont des chaleurs spécifiques différentes (quand on les rapporte à l'unité de poids, au gramme), ont la même capacité pour la chaleur quand on en prend des poids proportionnels à leurs poids atomiques, ou en d'autres termes il faut une même quantité de chaleur pour élever de 1° 80 grammes de brome et 127 grammes d'iode. L'atome du brome et l'atome d'iode ont donc la même chaleur spécifique.

En examinant un grand nombre de corps simples, Dulong et Petit ont reconnu la généralité de cette relation; de là une loi qu'on peut énoncer sous la forme suivante :

Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.

Le poids atomique du sodium étant 23, celui du soufre 32, il faut une même quantité de chaleur, une quantité constante pour élever de 1° 23 grammes de sodium, 32 gr. de soufre, 80 gr. de brome solide, 127 gr. d'iode, etc.

Pour obtenir cette quantité constante, il suffit de multiplier la chaleur spécifique observée par le poids atomique, et l'on reconnaît que cette constante est fixée entre 6 et 7, étant en moyenne de 6,5 avec des écarts qui n'infirment pas la loi.

	PA Poids atomique.	×	C Chaleur spécifique.	=	R (constante)
Brome.....	80		0,0843	=	6,76
Iode.....	127		0,0541	=	6,84
Soufre.....	32		0,2026	=	6,48
Sodium.....	23		0,2934	=	6,74
Potassium	39		0,1655	=	6,45
Argent.....	108		0,0570	=	6,16
Or.....	197		0,0324	=	6,38, etc.

C'est à cette constante, produit de la multiplication de la chaleur spécifique par le poids atomique, qu'on donne le nom de *chaleur atomique.*

La loi de Dulong et Petit peut être énoncée sous une autre forme. Nous avons défini la chaleur spécifique d'un corps : la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° l'unité de poids de ce corps. Donc, pour 1 gramme de sodium, dont le poids atomique est 23,

il faudra une quantité de chaleur qui sera le 23e de la constante; pour 1 gramme de brome solide, il en faudra le 80e; pour 1 gramme d'iode, le 127e, etc. : ces chiffres seront les chaleurs spécifiques du sodium, du brome, de l'iode.

Si nous représentons par la lettre R la constante qui élève de 1° des poids de ces corps proportionnels à leurs poids atomiques, la chaleur spécifique du sodium sera $\frac{R}{23}$, celle du brome $\frac{R}{80}$, celle de l'iode $\frac{R}{127}$, etc., d'où il suit que les chaleurs spécifiques proprement dites décroissent à mesure que les poids atomiques augmentent, et cela dans le même rapport; de là cet autre énoncé de la loi de Dulong et Petit :

Les chaleurs spécifiques des corps simples sont inversement proportionnelles aux poids atomiques.

84. La loi de Dulong et Petit, établie sur l'examen d'un certain nombre de poids atomiques et de chaleurs spécifiques, a permis de contrôler des poids atomiques douteux, qu'on n'avait pu déduire avec certitude des poids moléculaires.

Ainsi l'étain, d'après les considérations chimiques, a pour poids atomique 59 ou 118. En multipliant ces chiffres par la chaleur spécifique observée, l'un d'eux doit nous fournir un nombre compris entre 6 et 7, c'est-à-dire le chiffre constant qui représente la capacité des atomes pour la chaleur.

La chaleur spécifique de l'étain est 0,0563; nous avons donc :

$$\begin{array}{rcrcr} 59 & \times & 0{,}0563 & = & 3{,}32 \\ 119 & \times & 0{,}0563 & = & 6{,}64 \end{array}$$

Comme c'est le chiffre 118 qui fournit la constante 6,6, le vrai poids atomique de l'étain est 118.

De la formule PA (poids atomique) × C (chaleu spécifique) = R (constante), nous tirons la formul $\frac{R}{C} = PA$; ou, en d'autres termes, la constante divisé par la chaleur spécifique d'un corps indique son poid atomique. Adoptant pour constante le chiffre moye 6,5, nous aurons le poids atomique d'un corps en divi sant ce chiffre 6,5 par la chaleur spécifique du corp Soit le mercure dont nous ayons à déterminer le poid atomique et dont la chaleur spécifique est exactemer 0,0324, nous aurons

$$\frac{6,5}{0,0324} = 200;$$

donc le poids atomique du mercure est égal à 200.

85. Tous les corps solides, à trois exceptions près rentrent dans la loi de Dulong et Petit, et leurs poi atomiques peuvent être déterminés par la connaissan de leurs chaleurs spécifiques. Les trois qui font exce tion sont le carbone, le bore, le silicium, dont les poi atomiques, déduits des chaleurs spécifiques, diffèr complètement de ceux auxquels mène l'étude de le combinaisons. Nous ne pouvons que soupçonner raison d'être de cette anomalie, mais nous n'arrivc pas encore à en donner une explication complètem satisfaisante.

Relations des éléments de la famille du chlore.

86. Le chlore, le brome, l'iode présentent, com nous venons de le voir, de nombreuses analogies justifient leur réunion en une famille, la famille chlore. Tous les trois se combinent à l'hydrogè volume à volume, sans condensation, en donnant

acides d'une constitution analogue, de propriétés voisines, tous gazeux, fumant à l'air, liquéfiables, très solubles dans l'eau.

Tous les trois ont de puissantes affinités pour l'hydrogène et pour les métaux, affinités qui vont en décroissant du chlore à l'iode. Le chlore chasse l'iode et le brome de leurs combinaisons avec l'hydrogène et les métaux; le brome, moins puissant que le chlore, déplace l'iode.

Cette différence d'affinités se remarque encore dans la production et dans la stabilité des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. L'acide chlorhydrique se produit par l'union directe de ses constituants à la lumière diffuse; le brome et l'iode ne s'unissent à l'hydrogène qu'à la température rouge. Le chlore et le brome, en solutions aqueuses, décomposent facilement l'eau, s'emparant de son hydrogène et mettant de l'oxygène en liberté; aussi agissent-ils comme décolorants. Avec l'iode, cette décomposition de l'eau est très faible, et cet élément n'a pas de pouvoir décolorant. Enfin, l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique sont très stables, tandis que les solutions d'acide iodhydrique se décomposent et laissent déposer de l'iode libre.

Si l'on compare les dérivés oxygénés de ces trois éléments, on voit qu'un certain nombre de ces corps ont une constitution analogue et sont représentés par les mêmes formules; la série des composés de l'iode est la moins complète :

$ClOH$	$BrOH$	»
Acide hypochloreux.	Acide hypobromeux.	
ClO^2H	»	»
Acide chloreux.		

ClO^3H	BrO^3H	IO^3H
Acide chlorique.	Acide bromique.	Acide iodique.
ClO^4H	BrO^4H	IO^4H
Acide perchlorique.	Acide perbromique.	Acide per-iodique.

Quant aux propriétés physiques, elles varient graduellement du chlore à l'iode. Le chlore est gazeux à la température ordinaire, le brome liquide, l'iode solide.

Leurs poids atomiques présentent des relations numériques intéressantes. Celui du brome, 80, est sensiblement la moyenne entre celui du chlore 35,5 et celui de l'iode 127. En additionnant le poids atomique du chlore et celui de l'iode, en divisant le tout par 2, on obtient un chiffre 81,2 qui se rapproche du poids atomique du brome.

En comparant la densité du chlore liquide, qui est de 1,33, avec celle du brome, qui est de 3,18 à 0°, et celle de l'iode, qui est 4,948 à 17°, on constate que la densité du brome est à peu près la moyenne des densités de ses congénères, car, en additionnant celles-ci et divisant par 2, on trouve le chiffre 3,14, assez voisin de celui qu'a fourni l'observation.

Remarquons surtout que le chlore, le brome et l'iode se distinguent des autres métalloïdes, parce que leur atome se combine à un seul atome d'hydrogène.

FLUOR

87. Il existe dans la nature certains sels qui ressemblent aux chlorures et ne renferment pas d'oxygène au nombre de leurs éléments; on avait supposé qu'ils étaient constitués, comme les chlorures, par l'union d'un métal et d'un élément qu'on n'avait pu

isoler, parce qu'il attaque le verre, la porcelaine, les métaux. A cet élément on avait donné le nom de fluor et le symbole Fl.

M. Moissan a réussi récemment à isoler le fluor en soumettant à l'action d'une pile de 50 éléments l'acide fluorhydrique anhydre refroidi à — 40°. Il se dégage au pôle positif du fluor, sous forme d'un gaz fortement odorant, qui décompose l'eau avec production d'ozone et déplace le chlore du chlorure de potassium. Le silicium s'enflamme au contact du fluor, en produisant du fluorure de silicium.

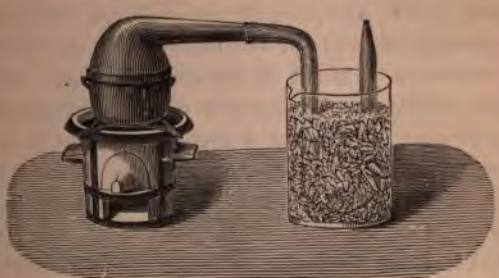


Fig. 17. — Préparation de l'acide fluorhydrique.

88. Acide fluorhydrique. — On l'obtient en traitant par l'acide sulfurique un minéral, le spath fluor, qui est du fluorure de calcium $CaFl^2$:

$CaFl^2$	+	SO^4H^2	=	$2HFl$	+	SO^4Ca
Fluorure de calcium.		Acide sulfurique.		Acide fluorhydrique.		Sulfate de calcium.

Comme il attaque le verre et la porcelaine, on se sert pour sa préparation d'une cornue de plomb munie d'un récipient en U de même métal (fig. 17).

On chauffe doucement la cornue, et il se condense

dans le récipient une solution très concentrée d'acide fluorhydrique.

Pour obtenir l'acide fluorhydrique anhydre, on combine l'acide étendu au fluorure de potassium; il se forme du fluorhydrate de fluorure de potassium, qu'on exprime, qu'on sèche dans le vide, puis à l'étuve, et qui, fortement chauffé dans une cornue de platine, se décompose en acide fluorhydrique HFl et en fluorure de potassium KFl.

L'acide anhydre bout à 19°; sa densité à 12°,5 est de 0,9873 : il fume à l'air; il n'attaque le verre qu'en présence d'eau. Anhydre on en solution concentrée, il agit énergiquement sur l'économie, ses vapeurs sont très corrosives. Il suffit de laisser les doigts exposés quelques instants aux vapeurs d'acide fluorhydrique pour qu'ils se recouvrent d'ampoules, bientôt suivies de plaies très douloureuses, accompagnées de fièvre intense et qui mettent plusieurs semaines à se cicatriser.

Dans l'industrie où l'on emploie l'acide fluorhydrique pour graver sur verre, on se sert de solutions étendues qu'on obtient en mettant au préalable de l'eau dans le récipient où se condense l'acide concentré.

Pour graver au moyen de l'acide fluorhydrique, on recouvre le verre d'un vernis formé d'une partie de térébenthine et de quatre parties de cire jaune, et l'on dessine sur ce vernis avec une pointe, de manière à mettre le verre à nu. On peut attaquer celui-ci, soit en recouvrant la plaque d'une solution étendue d'acide, soit en la renversant sur l'ouverture d'un vase en plomb dans lequel on a mélangé une petite quantité d'acide sulfurique et de fluorure de calcium, qui dégageront des vapeurs d'acide fluorhydrique. Avec l'acide

liquide, le dessin est poli, tandis qu'il est mat et plus apparent avec l'acide en vapeurs.

Depuis quelque temps, on emploie, pour écrire sur le verre, une solution de fluorhydrate d'ammoniaque, que l'on conserve dans de petits flacons en gutta-percha.

CHAPITRE VI

SOUFRE — SÉLÉNIUM — TELLURE

Famille de l'oxygène. — Soufre. — Acide sulfhydrique. — Acide sulfureux. — Anydride sulfurique. — Acide sulfurique. — Sélénium, tellure. — Relations des éléments de la famille de l'oxygène.

89. **Famille de l'oxygène.** — L'oxygène est le premier terme d'une famille de métalloïdes, qui comprend le soufre, le sélénium, le tellure, et dont nous ferons ressortir les liens de parenté après avoir étudié ces corps.

SOUFRE

90. Le soufre se trouve dans la nature, soit à l'état natif, soit à l'état de combinaison. Le soufre natif est tantôt en cristaux transparents de couleur ambrée, tantôt en masses cristallisées, opaques, d'un jaune citron, ou en poussière mélangée de terre. Il existe en grandes quantités dans les terrains volcaniques. Dans certaines régions, le sol en est imprégné jusqu'à une profondeur de 10 à 50 mètres.

Les terrains les plus riches en soufre (*solfatares*, *terres à soufre*) sont situés en Sicile, où il existe deux cents usines fournissant par an plus de 250 000 tonnes de soufre brut.

Extraction. — On extrait le soufre soit par fusion, soit par distillation. Le premier procédé, applicable seulement à des terres riches qui renferment jusqu'à 80 pour 100 de soufre, consiste à élever des tas de 500 à 600 mètres cubes de minerai qu'on allume en divers endroits. Une partie du soufre sert de combustible; la température produite par cette combustion fait entrer

Fig. 18. — Extraction du soufre.

en fusion une autre partie du soufre qui se réunit à la partie inférieure, coule dans des rigoles disposées sous la meule et se rend dans des chambres en maçonnerie.

Ce procédé, qui amène une grande perte de soufre, est employé dans les provinces de Sicile, où le combustible est rare.

Le procédé par distillation s'applique aux minerais pauvres, dont la teneur en soufre est de 10 à 15 p. 100; la distillation s'opère dans des vases en terre en communication avec des récipients de même forme, dans lesquels le soufre se condense (fig. 18).

Le soufre brut, que fournissent ces procédés, ren-

ferme 2 à 3 pour 100 de matières étrangères. On le raffine en lui faisant subir une nouvelle distillation.

L'appareil (fig. 19) se compose de deux cylindres en fonte A, dans lesquels on fait arriver du soufre préalablement fondu dans le vase O, et d'une chambre

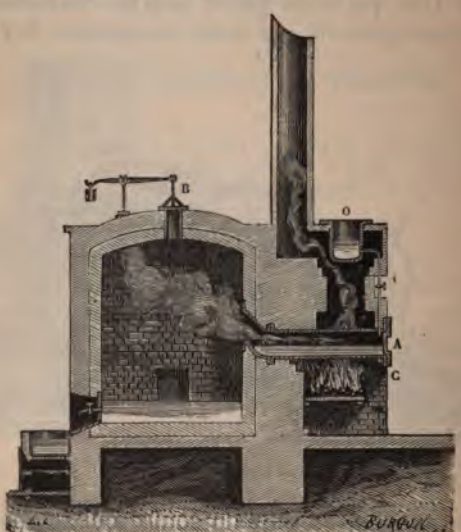


Fig 19. — Raffinage du soufre.

de condensation B, d'une capacité de 80 mètres cubes environ. Si la distillation marche lentement, de manière à ne volatiliser que 300 kilogrammes de soufre dans les vingt-quatre heures, les parois et l'air de la chambre ne s'échauffent pas, et la vapeur de soufre, se refroidissant brusquement, passe immédiatement de l'état gazeux à l'état solide; elle se condense alors sous forme d'une poudre fine, constituant la *fleur de soufre*.

Mais si la distillation marche rapidement, de telle

sorte que, avec deux cylindres recevant chacun 150 kilogrammes de soufre, on fasse six opérations dans les vingt-quatre heures, et qu'on volatilise ainsi 1800 kilogrammes de soufre, les parois et l'air de la chambre de condensation s'échauffent au-dessus du point de fusion du soufre, et celui-ci se condense à l'état liquide. On le fait écouler au dehors dans des chaudières, et on le reçoit dans des moules en bois cylindro-coniques. On obtient ainsi le *soufre en canons* du commerce.

La fleur de soufre est toujours imprégnée d'un peu d'acide sulfureux et d'acide sulfurique; pour les emplois médicaux, on doit la laver à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides.

91. *Propriétés du soufre.* — Le soufre est solide à la température ordinaire, d'un jaune citron, inodore, sans saveur, mauvais conducteur de la chaleur, non conducteur de l'électricité. Frotté avec de la laine, il prend l'électricité négative.

La densité du soufre en cristaux natifs est de 2,05. Il fond entre 114 et 120° en un liquide transparent; mais, chauffé lentement au-dessus de cette température, il devient tellement épais entre 200 et 250°, qu'on peut renverser, sans qu'il s'écoule, le vase où il est contenu; à partir de 250°, le soufre redevient plus fluide; à 440°, il entre en ébullition et se réduit en une vapeur jaune orangé. Sa densité de vapeur prise entre 800 et 1000° est de 2,2, ce qui nous donne 64 pour son poids moléculaire. L'analyse de ses différentes combinaisons montre que le poids atomique est de 32, et que la molécule de soufre renferme deux atomes, comme celle de l'oxygène. Le poids atomique 32 est confirmé par la chaleur spécifique, car cette chaleur multipliée par 32 donne la chaleur atomique 6,5.

Le soufre se présente sous divers états allotropiques, suivant les conditions de température auxquelles il a été soumis, états qui affectent non seulement sa forme cristalline, mais encore sa solubilité.

Les diverses modifications du soufre forment deux groupes distincts; les unes sont cristallisées et solubles dans le sulfure de carbone, d'autres sont amorphes et insolubles.

92. *Soufres cristallisés.* — Le soufre natif est cristallisé en octaèdres aigus, à base rhomboïdale, appartenant au système du prisme orthorhombique. C'est la variété la plus stable et en laquelle toutes les autres variétés finissent par se transformer. Il se présente sous cette forme, par cristallisation, dans le sulfure de carbone; le soufre octaédrique fond à 114°,5; mais si l'on chauffe du soufre à 120°, de manière à le fondre, qu'on le laisse refroidir lentement jusqu'à ce qu'il se soit formé une couche solide à la surface, on voit, en perçant cette couche et décantant les portions encore liquides, que l'intérieur de la masse est tapissé de longues aiguilles jaunes transparentes, fusibles à 120°. Ces aiguilles sont des formes secondaires du prisme rhomboïdal oblique; elles appartiennent à un tout autre système cristallin; *le soufre, cristallisant dans deux systèmes différents, est donc dimorphe.*

Les prismes obtenus par fusion ne sont pas stables; et peu à peu, à la température ordinaire, ils se convertissent en octaèdres; inversement, le soufre octaédrique maintenu à 105-110°, c'est-à-dire au-dessous de son point de fusion, se transforme en soufre prismatique; la forme prismatique n'existe donc qu'à une température élevée.

93. *Soufres amorphes.* — Lorsqu'on décompose le chlorure de soufre par l'eau, on obtient un précipité

jaune, amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, mais qui, après avoir été fondu, devient du soufre octaédrique.

On obtient une autre variété de soufre amorphe, le *soufre mou*, quand on chauffe du soufre entre 250 et 300° et qu'on le refroidit brusquement en le laissant couler dans l'eau froide. C'est une masse molle, translucide, jaune brunâtre, se laissant étirer en fils élastiques; au bout de quelques heures, elle repasse spontanément à l'état de soufre octaédrique; cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

94. Le soufre peut se combiner à la plupart des corps simples, le charbon, l'oxygène, le phosphore, l'arsenic et la plupart des métaux. Le zinc, le fer, l'argent, l'étain brûlent avec éclat dans la vapeur de soufre. La combinaison du fer et du soufre a même lieu à la température ordinaire lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de soufre et de fer finement divisés et humectés d'eau. Enflammé à l'air, le soufre y brûle en se combinant à l'oxygène et donnant du gaz sulfureux SO^2.

95. *Usages du soufre.* — Le soufre est la matière première de plusieurs industries chimiques importantes; il sert à l'obtention de l'acide sulfurique. La fabrication de la poudre, des allumettes, le soufrage de la vigne, la vulcanisation du caoutchouc en consomment de grandes quantités.

En médecine, le soufre est peu usité à l'intérieur. Il est surtout appliqué à l'extérieur, sous forme de pommade, pour détruire l'acarus de la gale et combattre diverses affections cutanées.

96. **Hydrogène sulfuré** (*acide sulfhydrique*) H^2S. — L'hydrogène sulfuré ou acide sulfhydrique se trouve

à l'état libre dans la nature, mais en petite quantité. Il existe dans beaucoup d'eaux minérales, dites hépatiques ou sulfureuses, et se dégage dans les localités où l'on exploite les solfatares. Comme il se forme dans la putréfaction de diverses matières organiques sulfurées, on en rencontre des traces dans l'air atmosphérique.

On le prépare en décomposant à froid par l'acide chlorhydrique le sulfure de fer FeS obtenu par la fusion du soufre avec le fer :

FeS	$+$	$2HCl$	$=$	H^2S	$+$	$FeCl^2$
Sulfure de fer.		Acide chlorhydrique.		Acide sulfhydrique.		Chlorure de fer.

On emploie dans les laboratoires un appareil à production intermittente semblable à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (page 10), formé de deux flacons munis de tubulures à leur partie inférieure et reliés par un tube en caoutchouc. Le flacon A contient de l'acide chlorhydrique; le flacon B renferme des fragments de sulfure de fer disposés sur un lit de verre cassé. Ce second flacon est fermé à son ouverture supérieure par un bouchon muni d'un robinet qui sert au dégagement du gaz. Le fonctionnement de cet appareil est le même que celui de l'appareil à production d'hydrogène.

97. *Propriétés.* — L'hydrogène sulfuré est gazeux, incolore, d'une odeur infecte, d'une saveur désagréable, faiblement acide. Il rougit légèrement le tournesol. Sa densité est 1,19, d'où nous trouvons son poids moléculaire égal à 34. On l'analyse en le chauffant dans une cloche courbe avec de l'étain qui s'empare du soufre. Après la réaction, le volume n'a pas changé; par conséquent, deux volumes (une molécule

pesant 34) d'hydrogène sulfuré renferment deux volumes (deux atomes) d'hydrogène et un atome de soufre pesant 32. Sa composition est donc représentée par la formule H^2S.

L'hydrogène sulfuré se condense sous la pression de dix-sept atmosphères en un liquide incolore, très réfringent, qui à 85° au-dessous de zéro se prend en une masse blanche, cristalline.

Il se dissout dans l'eau : à 10°, un volume d'eau absorbe 3 volumes 58 de gaz sulfhydrique. Cette solution s'altère peu à peu en absorbant l'oxygène de l'air qui enlève l'hydrogène du gaz sulfhydrique, tandis que du soufre se sépare.

Il brûle avec une flamme bleue en donnant du gaz sulfureux et de la vapeur d'eau. Le chlore, le brome, l'iode, qui ont tant d'affinité pour l'hydrogène, décomposent à froid le gaz sulfhydrique en mettant le soufre en liberté; c'est en raison de cette propriété du chlore qu'on emploie celui-ci pour désinfecter l'air qui renferme de l'hydrogène sulfuré.

C'est un acide faible; le sodium ou l'étain chauffés dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré se substituent à l'hydrogène qui se dégage et fournissent des sulfures : il fait aussi la double décomposition avec les bases :

H^2S	+	PbO	=	PbS	+	H^2O
Hydrogène sulfuré.		Oxyde de plomb.		Sulfure de plomb.		Eau.

Il précipite un certain nombre de métaux de leurs solutions métalliques, en donnant des sulfures insolubles; aussi est-il employé dans l'analyse pour séparer les métaux. Il colore en noir un papier imprégné d'acétate de plomb.

98. SULFHYDROMÉTRIE. — Le procédé d'analyse connu sous ce nom, et dû à Dupasquier, est destiné à faire connaître la quantité d'hydrogène sulfuré libre que renferment les eaux minérales. Il est fondé sur la réaction suivante; l'iode décompose l'hydrogène sulfuré en s'emparant de son hydrogène, et si la solution renferme en même temps de l'empois d'amidon, celui-ci ne se colorera en bleu par l'addition de l'iode qu'après la décomposition totale de l'hydrogène sulfuré, l'iode portant d'abord son action sur ce corps. Par conséquent, si à l'aide d'une burette graduée on ajoute peu à peu une solution titrée d'iode à une eau renfermant de l'acide sulfhydrique et additionnée d'empois d'amidon, on observera la coloration bleue quand on aura versé assez d'iode pour détruire l'acide sulfhydrique. Comme on sait que la réaction entre l'iode et l'hydrogène sulfuré a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Iode.}}{I^2} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{sulfhydrique.}}}{H^2S} = \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{iodhydrique.}}}{2HI} + \underset{\text{Soufre.}}{S}$$

on voit qu'il faut 254 d'iode (une molécule) pour décomposer 34 (une molécule) d'hydrogène sulfuré.

On prépare la liqueur titrée d'iode en dissolvant 12 gr. 7 d'iode pur et 12 gr. 5 d'iodure de potassium dans de l'eau distillée, et étendant la solution de manière qu'elle occupe un litre; chaque centimètre cube de cette liqueur renferme 0 gr. 0127 d'iode. Pour faire le dosage, on place dans un vase à fond plat 250 à 500 gr. de l'eau à essayer, on ajoute une petite quantité d'une solution récemment faite d'amidon, et on verse goutte à goutte la liqueur titrée d'iode, en agitant continuellement, jusqu'à ce que l'eau ait pris une teinte bleue persistante.

Du nombre de centimètres cubes de liqueur titrée qu'on a dû verser pour arriver à la teinte bleue, on déduit la richesse de l'eau à essayer, sachant que chaque centimètre cube de la liqueur iodurée renferme 0 gr. 0127 d'iode et décompose 0 gr. 0017 d'acide sulfhydrique. Il suffit de multiplier par 0 gr. 0017 le nombre de centimètres cubes employés.

Lorsque l'eau à analyser renferme un carbonate ou un silicate alcalin, on doit, avant de doser l'acide sulfhydrique, précipiter les sels au moyen du chlorure de baryum. Comme les eaux minérales contenant de l'hydrogène sulfuré se conservent mal, il est essentiel, pour avoir un dosage exact, de le faire à la source même.

99. *Action sur l'économie.* — L'hydrogène sulfuré est très vénéneux. Même étendu de beaucoup d'air, il agit avec une grande énergie; suivant Thenard et Dupuytren, 1/1500 d'hydrogène sulfuré dans l'air suffit pour tuer un oiseau, 1/800 pour tuer un chien, 1/200 pour faire succomber un cheval. Cependant Parent-Duchâtelet a remarqué que des hommes avaient pu respirer dans un air renfermant 1 à 3 pour 100 d'hydrogène sulfuré.

Ce gaz est absorbé non seulement par les voies respiratoires, mais encore par la peau et les muqueuses; il est très rapidement éliminé par l'organisme. Quand on en injecte une solution dans le rectum d'un chien, un papier imprégné d'acétate de plomb et placé dans la gueule de l'animal noircit au bout de soixante-cinq secondes par l'hydrogène sulfuré éliminé pendant l'expiration.

L'acide sulfhydrique agit en faisant subir une altération profonde au sang, qui devient noir chez les animaux empoisonnés. Les phénomènes d'intoxication comprennent des vertiges, de la perte de sensibilité,

de la paralysie; quelquefois les individus tombent comme foudroyés et ne tardent pas à succomber.

Les gaz toxiques des fosses d'aisances sont principalement formés d'hydrogène sulfuré combiné avec l'ammoniaque. (Voy. plus loin, *Sels ammoniacaux.*)

100. **Gaz sulfureux** SO^2. *Préparation.* — Le gaz sulfureux se rencontre parmi les émanations gazeuses des volcans; il est le produit de la combustion à l'air du soufre et des sulfures métalliques, et c'est ainsi qu'on le prépare pour le convertir en acide sulfurique (§ 102).

Dans les laboratoires, on se procure le gaz sulfureux en enlevant de l'eau et de l'oxygène à l'acide sulfurique SO^4H^2. Si l'on veut obtenir du gaz sulfureux pur, on introduit 1 partie de mercure et 6 à 7 parties d'acide sulfurique dans un ballon muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement; on chauffe légèrement, et l'on recueille le gaz sur le mercure : dans cette réaction, il se forme de l'eau, du gaz sulfureux et du sulfate mercurique :

$2SO^4H^2$	+	Hg	=	SO^4Hg	+	$2H^2O$	+	SO^2
Acide sulfurique.		Mercure.		Sulfate mercurique.		Eau.		Gaz sulfureux.

Quand on veut préparer une solution de gaz sulfureux, on peut remplacer le mercure par le charbon; il se forme de l'acide carbonique qui se dégage, et du gaz sulfureux qui reste en solution dans l'eau :

$2SO^4H^2$	+	C	=	CO^2	+	$2SO^2$	+	$2H^2O$
Acide sulfurique.		Charbon.		Acide carbonique.		Gaz sulfureux.		Eau.

M. Raoul Pictet prépare industriellement le gaz sulfureux au moyen d'une réaction indiquée par M. Mel-

sens. Il fait tomber un filet d'acide sulfurique sur du soufre chauffé à 400° dans une cornue de fonte :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2SO^4H^2} + \underset{\text{Soufre.}}{S} = \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{3SO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

101. *Propriétés.* — Le gaz sulfureux est incolore, d'une odeur piquante et suffocante. Sa densité est de 2,234, ce qui nous donne 64 pour le poids de sa molécule. On détermine sa composition par synthèse en brûlant un excès de soufre dans un ballon plein d'oxygène et renversé sur le mercure. Après la combustion, on constate que le volume gazeux n'a pas changé, ce qui prouve que le gaz sulfureux renferme son propre volume d'oxygène. Une molécule ou deux volumes de ce gaz, pesant 64, contient donc deux volumes ou deux atomes d'oxygène pesant 32. Du poids de la molécule 64 de gaz sulfureux, retranchons 32 pour les deux atomes d'oxygène ; il reste 32 de soufre, c'est-à-dire un atome ou un volume. La composition du gaz sulfureux est donc de deux atomes d'oxygène et d'un atome de soufre, ce que l'on représente par la formule SO^2.

Le gaz sulfureux se liquéfie lorsqu'on le reçoit dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant formé de glace et de sel. Liquéfié, il bout à — 8° ; quand on le vaporise rapidement en y dirigeant un courant d'air, il absorbe une telle quantité de chaleur pour se volatiliser qu'il peut solidifier le mercure.

M. Raoul Pictet a appliqué le froid produit par la volatilisation de l'acide sulfureux liquide à la production de la glace. L'acide sulfureux liquide circule dans un système tubulaire où il se volatilise en refroidissant un liquide incongelable (l'eau salée) placé dans une cuve

en tôle où sont immergées les bâches à congélation. Revenu à l'état gazeux, le gaz sulfureux est comprimé par une pompe à double effet, mue au moyen de la vapeur, réduit de nouveau à l'état liquide et renvoyé au réservoir d'où il était sorti.

Cet appareil permet d'obtenir la glace à un prix de revient très minime.

Le gaz sulfureux se dissout dans l'eau, qui en absorbe à 20° 39,4 volumes, et à 0° près de 80 volumes. Cette solution s'altère au contact de l'air; le gaz absorbe peu à peu l'oxygène de l'air en se transformant en acide sulfurique.

A l'état sec, il ne se combine pas avec l'oxygène, mais les deux gaz dirigés sur de la mousse de platine fortement chauffée s'unissent et donnent de l'anhydride sulfurique SO^3:

Il s'empare de l'oxygène d'un certain nombre de composés, réduit l'acide iodique à l'état d'iode, transforme l'acide arsénique en acide arsénieux et s'oxyde aux dépens de l'acide azotique; dans toutes ces réactions, il se convertit en acide sulfurique. La dernière est employée industriellement pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on introduit une solution de gaz sulfureux dans un appareil qui dégage de l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, il y a réduction complète de l'acide sulfureux et production d'hydrogène sulfuré :

$$\underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^6} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{H^2S}$$

Le gaz sulfureux et sa solution détruisent diverses matières colorantes, soit en s'y combinant pour donner

des composés incolores, soit en leur enlevant de l'oxygène. Une rose plongée dans une solution sulfureuse se décolore, mais reprend sa teinte primitive par un lavage immédiat à l'eau acidulée d'acide sulfurique; mais, si le contact de l'acide sulfureux se prolonge, la matière colorante de la rose est entièrement détruite.

On se sert du gaz sulfureux pour blanchir les étoffes de laine et de soie, qui seraient attaquées par le chlore et les hypochorites. On humecte les étoffes d'eau et on les suspend dans de grandes chambres où l'on brûle du soufre; on lave ensuite les étoffes avec une eau alcaline pour enlever les dernières traces d'acide sulfureux. En effet, si les étoffes retenaient un peu d'acide sulfureux, celui-ci, sous l'influence simultanée de l'eau et de l'air, se convertirait en acide sulfurique qui détruirait le tissu.

102. Le gaz sulfureux sec est aussi appelé *acide sulfureux*, mais c'est là une expression impropre. Nous avons en effet défini les acides des combinaisons de l'hydrogène avec les radicaux ou les éléments électronégatifs, combinaisons dans lesquelles l'hydrogène peut être remplacé par des métaux, ou qui font la double décomposition avec les oxydes métalliques pour former des sels :

HCl	+	Na	=	NaCl	+	H
Acide chlorhydrique.		Sodium.		Chlorure de sodium.		Hydrogène.

HCl	+	NaOH	=	NaCl	+	H^2O
Acide chlorhydrique.		Hydrate de sodium.		Chlorure de sodium.		Eau.

Les corps qui résultent de ces substitutions ou de ces doubles décompositions sont des sels, et comme nous l'avons dit précédemment, étant donné un sel, on

remonte à son acide en remplaçant le métal par de l'hydrogène :

ClO^3K	ClO^3H
Chlorate de potassium.	Acide chlorique.

Le gaz sulfureux, ne renfermant pas d'hydrogène, ne peut être considéré comme un acide; mais, si à ses solutions on ajoute du sodium ou de la soude, on obtient un sel, le sulfite de sodium SO^3Na^2. Le véritable acide sulfureux, par conséquent, serait SO^3H^2; cet acide n'existe qu'en solution; quand on refroidit à — 6° une solution de gaz sulfureux, on obtient des cristaux SO^3H^2, $8H^2O$, fusibles à 4°, décomposables à 25° en eau et SO^2; en effet, l'acide SO^3H^2 n'est pas stable et se dédouble facilement en gaz sulfureux SO^2 et en eau H^2O. Quant au gaz SO^2 qu'on appelle d'ordinaire acide sulfureux, il n'est à proprement parler que l'anhydride du véritable acide sulfureux.

Les anhydrides d'acides sont donc des corps qui, en présence de l'eau, donnent des acides plus ou moins stables, ou se comportent comme des acides.

103. **Anhydride sulfurique** SO^3. — Lorsqu'on dirige un courant d'oxygène et de gaz sulfureux SO^2 dans un tube de porcelaine renfermant de la mousse de platine et chauffé à 200°, les deux gaz se combinent directement. Le produit de la réaction est une masse blanche à laquelle la densité de vapeur et l'analyse assignent la formule SO^3 et qui, traitée par l'eau, fournit l'acide sulfurique SO^4H^2; c'est donc l'anhydride sulfurique.

On le prépare d'ordinaire au moyen de l'acide sulfurique de Nordhausen (§ 109), qui est une combinaison d'anhydride sulfurique SO^3 et d'acide sulfurique ordinaire SO^4H^2. Il suffit de chauffer l'acide de Nordhausen

à une température de 80°, dans une cornue en communication avec un tube recourbé plongé dans un mélange réfrigérant (fig. 20). L'anhydride sulfurique s'y condense à l'état solide.

C'est une masse cristalline blanche, formée de cristaux déliés, soyeux, ressemblant à l'amiante. Sa densité est de 1,95; il fond à 16° en un liquide oléagineux

Fig. 20. — Préparation de l'anhydride sulfurique.

qui bout à 46°. Projeté dans l'eau, il s'y combine avec énergie en produisant un sifflement analogue à celui que produirait l'immersion d'un fer rouge; dans cette réaction, l'anhydride sulfurique SO^3 passe à l'état d'acide sulfurique SO^4H^2. Il possède une grande tension de vapeur et fume abondamment à l'air, en se combinant avec l'eau que renferme l'atmosphère.

104. **Acide sulfurique** SO^4H^2. — L'acide sulfurique libre n'existe qu'en petite quantité dans la nature; on a signalé sa présence dans quelques eaux coulant dans des terrains volcaniques, comme la rivière de Ruiz dans la Nouvelle-Grenade, qui en renferme jusqu'à 5 grammes par litre, et dans les eaux de la Méditerranée, aux environs des îles volcaniques de l'Archipel grec, et principalement dans la baie de Santorin.

L'acide sulfurique, connu depuis longtemps sous le

nom d'huile de vitriol, a été indiqué pour la première fois par Basile Valentin, qui le préparait en distillant le sulfate de fer. Le procédé actuel consiste à oxyder le gaz sulfureux produit par la combustion du soufre ou des sulfures métalliques.

105. *Préparation.* — Elle est basée sur la série de réactions suivante :

Le soufre et les sulfures métalliques brûlant au contact de l'air donnent du gaz sulfureux SO^2.

Le gaz sulfureux est oxydé par l'acide azotique AzO^3H, passe à l'état d'acide sulfurique, tandis que l'acide azotique lui-même se convertit en peroxyde d'azote Az^2O^4 (vapeur nitreuse ou acide hypoazotique) :

SO^2	+	$2AzO^3H$	=	SO^4H^2	+	Az^2O^4
Acide sulfureux.		Acide azotique.		Acide sulfurique.		Peroxyde d'azote.

Ce sont là les réactions primordiales ; si elles jouaient seules un rôle, il faudrait une quantité considérable d'acide azotique, deux molécules, pour en produire une d'acide sulfurique. Mais les propriétés du peroxyde d'azote entrent en jeu à leur tour. Au contact de l'eau, il régénère une partie de l'acide azotique, en même temps qu'il donne un autre composé oxygéné de l'azote, le bioxyde d'azote AzO :

$3Az^2O^4$	+	$2H^2O$	=	$4AzO^3H$	+	$2AzO$
Peroxyde d'azote.		Eau.		Acide azotique.		Bioxyde d'azote.

Cet acide azotique régénéré agit de nouveau sur le gaz sulfureux. Quant au bioxyde d'azote, il n'est pas perdu, car en présence de l'air il fixe de l'oxygène et donne du peroxyde d'azote :

$2AzO$	+	O^2	=	Az^2O^4
Bioxyde d'azote.		Oxygène.		Peroxyde d'azote.

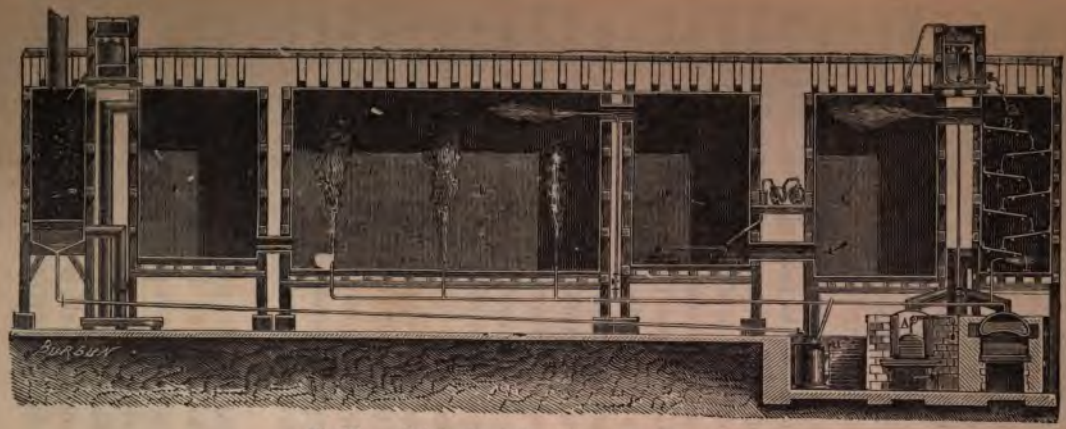


Fig. 21. — Fabrication industrielle de l'acide sulfurique.

A. Fourneaux où brûle le soufre pour se convertir en gaz sulfureux. — B. Première chambre, où sur des tablettes de plomb coule de l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses. — C. Deuxième chambre, où réagissent le gaz sulfureux et les vapeurs nitreuses venant de l'acide sulfurique impur de la chambre B. — D. Troisième chambre, où l'acide azotique tombe en cascades sur des étagères en briques pour multiplier ses surfaces et réagir sur l'acide sulfureux. — E. Grande chambre où l'on injecte de la vapeur d'eau et de l'air et où les réactions se continuent; son sol est plus bas que celui des autres chambres: l'acide sulfurique formé s'y réunit. — F. Chambre où les gaz qui n'ont pas réagi se refroidissent. — G. Caisse pleine de coke, où l'on fait couler de l'acide sulfurique destiné à absorber la vapeur nitreuse qui n'a pas réagi. — C'est cet acide sulfurique qu'on renvoie ensuite dans la chambre B pour utiliser la vapeur nitreuse dont il est chargé.

et celui-ci par l'action de l'eau donnera de nouveau de l'acide azotique et du bioxyde d'azote, qui subissent le même cycle de réactions.

Ainsi l'oxygène qui se fixe sur le gaz sulfureux pour le convertir en acide sulfurique est enlevé à l'air par l'intermédiaire du bioxyde d'azote, celui-ci se transformant en peroxyde d'azote qui, au contact de l'eau, donne de l'acide azotique.

Pour obtenir l'acide sulfurique, il suffit donc de faire réagir l'acide azotique sur le gaz sulfureux, de fournir au peroxyde d'azote l'eau nécessaire pour le dédoubler en acide azotique et bioxyde d'azote, et enfin de donner à ce dernier l'air qui le convertit en peroxyde. Ce sont ces diverses conditions que l'on réalise dans la production industrielle de l'acide sulfurique.

On se sert de grandes chambres doublées de plomb, d'une capacité totale de 1500 mètres cubes environ, et dans lesquelles la production de l'acide sulfurique est continue. Le gaz sulfureux est obtenu par la combustion du soufre ou de sulfures métalliques, et dirigé dans une chambre où il rencontre de l'acide azotique. Les produits de la réaction se rendent dans les autres parties de l'appareil, où l'on injecte en même temps de la vapeur d'eau pour réagir sur le peroxyde d'azote, et de l'air pour transformer le bioxyde d'azote. La figure 21 montre la disposition de ces chambres de plomb.

Avec un appareil de 1500 mètres cubes de capacité, on brûle 1000 kilogrammes de soufre dans les vingt-quatre heures, de manière à produire 3000 kilogrammes d'acide sulfurique.

Tel qu'il sort des chambres de plomb, l'acide sulfurique n'est pas commercial; il renferme une grande quantité d'eau, dont on le prive par évaporation. On le

chauffe d'abord dans des chaudières plates de plomb jusqu'à ce qu'il marque 59 ou 60° au pèse-acide de Baumé ; plus concentré, il attaquerait les chaudières de plomb ; aussi termine-t-on la concentration dans des cornues de platine jusqu'à ce que la densité de l'acide soit de 1,84, correspondant à 66° Baumé.

On obtient ainsi l'acide sulfurique ou huile de vitriol du commerce, contenant 95 p. 100 d'acide SO^4H^2 et 5 p. 100 d'eau. S'il est bon pour la plupart des usages industriels, il n'est pas chimiquement pur et renferme du sulfate de plomb, de l'acide azotique, un peu de peroxyde d'azote et souvent de l'acide arsénique, quand le gaz sulfureux a été produit non par la combustion du soufre, mais par celle de sulfures métalliques contenant de l'arsenic.

On débarrasse l'acide sulfurique de ces substances étrangères en le soumettant à la distillation, rejetant les premières portions distillées qui renferment les composés oxygénés de l'azote ; le sulfate de plomb et l'acide arsénique restent dans la cornue.

Comme la distillation de l'acide sulfurique s'accompagne de soubresauts violents, quand on chauffe le fond de la cornue, on doit le distiller en présence de fragments de platine.

106. *Propriétés.* — L'acide sulfurique purifié par la distillation a une densité de 1,842 à 12°, près de deux fois celle de l'eau. Il bout à 325° et se solidifie à — 34° ; il renferme encore une petite quantité d'eau, environ 1,5 p. 100.

En le soumettant plusieurs fois à la congélation et décantant chaque fois les portions liquides, on finit par enlever l'eau mélangée et par obtenir l'acide sulfurique SO^4H^2 rigoureusement pur, solide, cristallisé, fondant à 10°,5 et bouillant à 338° (Marignac). On voit qu'une

petite quantité d'eau suffit pour modifier les propriétés physiques de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est très hygroscopique; exposé à l'air, il absorbe assez d'eau pour doubler de poids dans l'espace de quelques jours. Aussi est-il employé dans les laboratoires comme agent de dessiccation.

Il est soluble dans l'eau en toutes proportions. Le mélange de l'acide sulfurique avec de l'eau amène un dégagement de chaleur considérable : s'il a lieu dans les proportions de 4 parties d'acide concentré avec une partie d'eau, la température s'élève presque immédiatement à 100°, et l'on observe qu'après le refroidissement le mélange occupe un volume moins considérable que la somme des volumes d'eau et d'acide sulfurique; il y a eu contraction.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide sulfurique SO^4H^2 une molécule d'eau H^2O, c'est-à-dire 18,3 p. 100 du poids de l'acide, on obtient un hydrate cristallisable en gros prismes à six pans, d'une densité de 1,78 et fondant à 7°,5.

L'avidité de l'acide sulfurique pour l'eau est telle qu'il détruit diverses substances organiques, en leur enlevant de l'oxygène et de l'hydrogène dans les rapports nécessaires pour faire de l'eau; aussi noircit-il immédiatement le papier, le bois, le sucre, en leur faisant subir une destruction analogue à la carbonisation.

Lorsqu'on dirige un filet d'acide sulfurique dans une cornue renfermant des fragments de porcelaine et chauffée au rouge, il se dédouble en eau, oxygène et gaz sulfureux :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} + \underset{\text{Acide sulfureux.}}{SO^2}$$

MM. H. Deville et Debray ont appliqué cette décomposition à la production industrielle de l'oxygène.

Un grand nombre de corps avides d'oxygène, cuivre, mercure, charbon, chauffés avec l'acide sulfurique, le convertissent en gaz sulfureux; le soufre s'oxyde également aux dépens de l'acide sulfurique :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2SO^4H^2} + \underset{\text{Soufre.}}{S} = \underset{\text{Acide sulfureux.}}{3SO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

C'est sur cette propriété que sont fondés les divers modes d'obtention du gaz sulfureux.

Divers métaux agissent autrement que le mercure et le cuivre; ils déplacent simplement l'hydrogène de l'acide sulfurique et fournissent des sulfates; c'est ainsi qu'agit le zinc. Nous avons vu que cette réaction est appliquée à l'obtention de l'hydrogène.

107. *Usages de l'acide sulfurique.* — On consomme d'énormes quantités d'acide sulfurique; il sert en effet à la préparation de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique et, par suite des chlorures décolorants, à la transformation du sel marin en sulfate pour l'obtention de la soude, à la fabrication des superphosphates de chaux, de l'éther, du phosphore, de l'acide acétique, du sublimé corrosif, etc.

108. *Des acides bibasiques.* — Nous avons regardé les acides comme des corps renfermant de l'hydrogène remplaçable par les métaux.

L'acide chlorhydrique HCl, l'acide bromhydrique HBr, l'acide chlorique ClO^3H, ne renferment qu'un atome d'hydrogène remplaçable par un métal, et, quand ils font la double décomposition, la réaction a lieu entre une molécule de l'acide et une seule molécule d'hydrate de sodium :

$$HCl + NaOH = NaCl + H^2O.$$

Ces acides ne forment qu'une série de sels, n'ayant qu'un seul atome d'hydrogène remplaçable.

Il n'en est pas de même de l'acide sulfurique SO^4H^2; tandis qu'un seul atome de sodium se substitue à l'atome d'hydrogène de l'acide chlorhydrique, il peut s'en substituer deux dans l'acide sulfurique.

La substitution partielle donne un sulfate acide de sodium SO^4NaH, et la substitution totale donne un sel neutre, le sulfate de sodium SO^4Na^2.

L'acide sulfurique peut donc former avec le sodium comme avec le potassium, l'argent, deux séries de sels.

Ces mêmes sels se forment par double décomposition. Ainsi avec l'hydrate de sodium nous avons :

SO^4H^2	+	NaOH	=	SO^4NaH	+	H^2O
Acide sulfurique.		Hydrate de sodium.		Sulfate acide de sodium.		Eau.

SO^4H^2	+	$2NaOH$	=	SO^4Na^2	+	$2H^2O$
Acide sulfurique.		Hydrate de sodium.		Sulfate neutre de sodium.		Eau.

Tandis que les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, chlorique, etc., ne font la double décomposition qu'avec une molécule de la base *hydrate de sodium*, l'acide sulfurique fait la double décomposition avec deux molécules de cette base. C'est ce fait qu'on indique en disant que les premiers sont des acides monobasiques, tandis que l'acide sulfurique est un acide bibasique.

Le potassium, le sodium, l'argent, sont des métaux dont le poids atomique est bien déterminé, et l'expérience montre que leur atome se substitue à un seul atome d'hydrogène. On les dit *métaux monoatomiques.*

Il est d'autres métaux dont l'atome ne peut se substituer qu'à deux atomes d'hydrogène : tels sont le zinc,

le baryum, le calcium, etc. Quand ils sont en présence d'un acide monobasique, comme l'acide chlorhydrique, ils se substituent à deux atomes d'hydrogène de deux molécules d'acide, et fixent ainsi deux atomes de chlore :

$$\underset{\text{Acide Chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Zinc.}}{Zn} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{ZnCl^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

Avec les acides bibasiques, comme l'acide sulfurique, un atome de ces métaux remplace les deux atomes d'hydrogène :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Zinc.}}{Zn} = \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{SO^4n} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

On dit ces métaux *diatomiques*, pour rappeler qu'ils remplacent deux atomes d'hydrogène. Nous reviendrons en traitant de la classification des métaux sur ces faits, que nous avons dû signaler pour faire comprendre la différence de constitution des sels d'un même acide.

109. Acide sulfurique de Nordhausen. — Appelé aussi *acide sulfurique fumant*, *acide de Saxe*, l'acide de Nordhausen est essentiellement formé par un composé défini $S^2O^7H^2$, mélangé d'un petit excès d'acide sulfurique ordinaire.

C'est un liquide oléagineux, légèrement coloré en brun, fumant à l'air, se solidifiant à 0°. On l'obtient en calcinant du sous-sulfate ferrique ou sulfate basique d'oxyde de fer dans des cornues de grès. Ce sel, parfaitement sec, ne donnerait à la calcination que l'anhydride sulfurique; mais, comme il renferme toujours un peu d'eau, le produit de la distillation est une

combinaison d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique ordinaire, avec un petit excès de ce dernier.

M. Winckler a proposé récemment un mode de préparation de l'acide de Nordhausen au moyen de l'acide sulfurique ordinaire. Ce procédé est fondé sur la décomposition au rouge de l'acide sulfurique ordinaire en eau, gaz sulfureux et l'oxygène en anhydride sulfurique SO^3 par l'action de la mousse de platine chauffée.

Les produits de la décomposition de l'acide sulfurique par la chaleur, eau, gaz sulfureux et oxygène, sont dirigés dans des serpentins refroidis où la majeure partie de l'eau se condense, puis sur du coke imprégné d'acide sulfurique qui retient les dernières traces d'eau. Les deux gaz ainsi desséchés arrivent dans des tubes remplis d'amiante platinée, chauffés au rouge faible, et s'y unissent pour se convertir en anhydride sulfurique SO^3, que l'on reçoit dans une quantité d'acide sulfurique ordinaire, calculée de manière à avoir à peu près la combinaison $S^2O^7H^2$ avec un très faible excès de SO^4H^2, ce qui constitue l'acide de Nordhausen.

Pour retirer la combinaison définie $S^2O^7H^2$ de l'acide de Nordhausen du commerce, on distille et l'on recueille seulement la première moitié du produit. La portion distillée se solidifie en un masse cristalline fusible à 35°. On peut considérer ce corps comme un anhydride de l'acide sulfurique ordinaire, formé par l'union de deux molécules d'acide SO^4H^2 avec élimination d'une molécule d'eau :

$$2SO^4H^2 = S^2O^7H^2 + H^2O.$$

Chauffé doucement vers 80°, l'acide de Nordhausen laisse distiller de l'anhydride sulfurique SO^3.

On emploie l'acide de Nordhausen dans les arts pour

dissoudre l'indigo et préparer les solutions de cette matière colorante, connues sous le nom de *bleu de Saxe* et *bleu de composition*.

Le résidu de la préparation de cet acide est du peroxyde de fer ou colcothar, qui sert à la peinture commune et au polissage des glaces.

110. Action de l'acide sulfurique sur l'économie. — L'acide sulfurique a peu d'usages médicaux; à l'intérieur, on l'emploie comme hémostatique, à la dose de 2 grammes par litre d'eau; cette solution constitue la limonade sulfurique. A l'extérieur, il sert quelquefois comme caustique.

L'acide sulfurique, appliqué sur la peau ou les muqueuses, les désorganise rapidement en amenant des ulcérations, siège d'une suppuration abondante. Ingéré à l'état concentré dans les voies digestives, il provoque une violente douleur à la région épigastrique, des coliques atroces, des vomissements sanguinolents, des selles nombreuses; la peau se recouvre d'une sueur froide; le pouls est petit, précipité, et la mort arrive souvent quelques heures après l'ingestion du poison.

A l'autopsie, on constate une phlogose extrême du tube digestif, dont les parois sont ulcérées et quelquefois perforées. Autour de la bouche, sur la langue, le palais, il existe des taches brunes et des eschares.

Le médecin appelé à combattre un empoisonnement par l'acide sulfurique doit d'abord tâcher de neutraliser l'acide qui se trouve dans l'estomac, en administrant de la magnésie délayée dans de l'eau, puis combattre les symptômes de l'irritation du tube digestif par un traitement antiphlogistique approprié.

111. Recherche de l'acide sulfurique. — On réunit les matières rendues par le vomissement à celles que renferme l'estomac; on les fait bouillir quelques

instants avec de l'eau distillée, et l'on filtre la liqueur.

D'autre part, on coupe en morceaux le tube digestif, on le fait bouillir dans un ballon pendant une heure avec de l'eau distillée, et l'on joint la solution filtrée à celle qu'on a déjà obtenue. On évapore ces solutions au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que le résidu soit fortement acide et commence à se colorer. A ce liquide refroidi on ajoute quatre fois son volume d'alcool, qui ne dissout pas les sulfates normalement contenus dans les humeurs, mais dissout seulement l'acide sulfurique. On étend la solution alcoolique de son volume d'eau distillée, on la chauffe pour chasser l'alcool, et dans la solution aqueuse se trouve l'acide sulfurique, qu'on reconnaît aux réactions suivantes :

On prend la moitié de la liqueur, on l'additionne d'acide azotique et d'azotate de baryum; il se précipite du sulfate de baryum qu'on dessèche et qu'on transforme en sulfure en le calcinant avec du charbon. Le résidu de la calcination est traité par l'acide chlorhydrique; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, reconnaissable à son odeur et à son action sur le papier imprégné d'acétate de plomb qu'il noircit.

Une autre portion de la liqueur est concentrée et chauffée avec du cuivre; il se forme du gaz sulfureux d'une odeur piquante facile à reconnaître, et que l'on caractérise en le dirigeant sur du papier imprégné d'iodate de potassium et d'empois d'amidon. Le gaz sulfureux s'empare de l'oxygène de l'iodate pour former de l'acide sulfurique et par suite du sulfate de potassium, et met en liberté l'iode qui colore en bleu l'empois d'amidon.

112. *Acides hydrosulfureux et hyposulfureux.* —

Série thionique. — Il existe plusieurs autres composés oxygénés du soufre, constituant des acides peu stables, et qui pour la plupart n'ont pu être obtenus à l'état de liberté, mais dont on a préparé les sels.

Ils comprennent :

L'acide hydrosulfureux.....	SO^2H^2
L'acide hyposulfureux.....	$S^2O^3H^2$
L'acide hyposulfurique ou dithionique.	$S^2O^6H^2$
L'acide trithionique.....	$S^3O^6H^2$
L'acide tétrathionique.....	$S^4O^6H^2$

La série des quatre derniers est désignée sous le nom de *série thionique.*

113. L'*acide hydrosulfureux* SO^2H^2 a été découvert par M. Schützenberger. Il n'a pas été isolé à l'état de pureté, sa solution aqueuse se décomposant rapidement.

Le *sel acide de sodium* SO^2HNa est cristallisable ; il se produit par l'action du zinc en lames sur le bisulfite de sodium, il se forme en même temps du sulfite de zinc et du sulfite de sodium :

$3SO^2HNa$	+	Zn	=	SO^3Na^2	+	SO^3Zn	+	SO^2HNa	+	H^2O
Bisulfite de sodium.		Zinc.		Sulfite de sodium.		Sulfite de zinc.		Hydrosulfite acide de sodium.		Eau.

L'acide hydrosulfureux et ses sels sont de puissants réducteurs, l'acide hydrosulfureux se décomposant en gaz sulfureux SO^2 et en hydrogène H^2.

Le sel neutre de sodium est employé comme réducteur dans la teinture en indigo. (Voy. *Sels de sodium.*)

114. L'*acide hyposulfureux* $S^2O^3H^2$ n'existe pas à l'état de liberté ; lorsqu'on ajoute un acide à un hyposulfite, il se dégage du gaz sulfureux SO^2 et il se dépose du soufre :

$$\underset{\text{Hyposulfite de sodium.}}{S^2O^3Na^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2NaCl} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Soufre.}}{S} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

(Voy. *Sels de sodium.*)

115. *Acide dithionique (hyposulfurique)* $S^2O^6H^2$. — On l'obtient à l'état de sel de manganèse par l'action d'un courant de gaz sulfureux sur le bioxyde de manganèse finement pulvérisé, en suspension dans l'eau :

$$\underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{2SO^2} = \underset{\text{Dithionate de manganèse.}}{S^2O^6Mn}$$

La solution de l'acide dithionique peut être concentrée dans le vide jusqu'à la densité de 1,347. Si l'on veut la concentrer plus fortement, l'acide dithionique se décompose en acide sulfurique et gaz sulfureux :

$$\underset{\text{Acide dithionique.}}{S^2O^6H^2} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2}$$

Les autres acides thioniques ont été obtenus à l'état de solution étendue, mais ils se décomposent également par la concentration de la liqueur.

Excepté l'hyposulfite et l'hydrosulfite de sodium, tous ces acides et leurs sels sont sans emploi.

116. **Chlorure, iodure de soufre.** — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un excès de soufre maintenu en fusion, il distille un liquide mobile, jaune rougeâtre, d'une odeur infecte, bouillant à 136°, d'une densité de 1,68 : c'est le *chlorure de soufre* S^2Cl^2. Ce corps en dissolution avec un excès de soufre dans la benzine sert à la vulcanisation du caoutchouc.

L'*iodure de soufre* employé en médecine contre les

maladies cutanées se prépare, d'après le Codex, en fondant dans une cornue de verre quatre parties d'iode et une de soufre. C'est un mélange et non une combinaison définie, car l'alcool et l'éther lui enlèvent de l'iode.

SÉLÉNIUM, TELLURE

117. **Sélénium.** — Le *sélénium*, représenté par le symbole Se, est un élément peu répandu; on ne le trouve que dans certaines pyrites de Suède, où il a été découvert par Berzélius. Il est solide, cristallisé en prismes quadrangulaires d'un brun foncé, d'une densité de 4,5 à 4,8. Il peut se présenter comme le soufre sous divers états allotropiques. Son poids atomique est 79.

L'acide sélénhydrique ou hydrogène sélénié, constitué comme l'acide sulfhydrique, renferme H^2Se. Le sélénium fournit aussi des combinaisons oxygénées.

118. **Tellure.** — Le *tellure,* représenté par le symbole Te, se trouve à l'état natif en Hongrie et en Transylvanie. Il est d'un aspect métallique, brillant, cristallin, d'une couleur pâle. Sa densité est de 6,25. Son poids atomique est 126.

Il forme une combinaison hydrogénée, l'acide tellurhydrique H^2Te, et des acides oxygénés.

Relations des éléments de la famille de l'oxygène.

119. Les quatre éléments de la famille de l'oxygène, oxygène, soufre, sélénium, tellure, ont pour propriété caractéristique, et qui les distingue des éléments de la famille du chlore, de se combiner avec deux atomes d'hydrogène pour donner des composés gazeux ou volatils, neutres ou acides. Un volume de ces corps à

l'état gazeux s'unit à deux volumes d'hydrogène et fournit deux volumes du composé à l'état de gaz, de sorte que la condensation est d'un tiers; ce sont H^2O, H^2S, H^2Se, H^2Te. On exprime ce fait de la combinaison d'un atome de ces corps avec deux atomes d'hydrogène, en disant qu'ils sont *diatomiques;* leurs atomes ont vis-à-vis de l'hydrogène une puissance de combinaison double de celle du chlore, du brome, de l'iode, qui s'unissent à l'hydrogène atome pour atome.

Les poids atomiques de ces quatre éléments offrent des relations intéressantes; ainsi celui de l'oxygène 16 est moitié de celui du soufre 32.

Malgré ces relations, l'oxygène est un peu en dehors des autres éléments; il est, comme le soufre, le sélénium, le tellure, un élément diatomique, mais c'est surtout entre les trois derniers que les rapports sont étroits.

En effet, le poids atomique du sélénium est à peu près la moyenne entre celui du soufre et du tellure. Entre le poids atomique du soufre 32 et celui du sélénium 79, d'une part, celui du sélénium 80 et du tellure 126, d'autre part, il y a une différence de 47, et cette différence est à peu près la somme des poids atomiques du soufre et de l'oxygène.

Les densités de ces trois éléments à l'état de cristaux présentent des relations analogues. La densité du sélénium 4,6 est la moyenne entre celle du soufre 2,05 et celle du tellure 6,25.

Les trois dérivés hydrogénés, acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique, sont gazeux, vénéneux, inflammables, peu solubles dans l'eau, produits par des réactions du même ordre et présentant le même ensemble de propriétés.

On retrouve les mêmes analogies dans les composés oxygénés :

SO^2	SeO^2	TeO^2
Anhydride sulfureux.	Anhydride sélénieux.	Anhydride tellureux.
»	SeO^3H^2	TeO^3H^2
	Acide sélénieux.	Acide tellureux.
SO^3	»	TeO^3
Anhydride sulfurique.		Anhydride tellurique.
SO^4H^2	SeO^4H^2	TeO^4H^2
Acide sulfurique.	Acide sélénique.	Acide tellurique.

CHAPITRE VII

AZOTE — AIR ATMOSPHÉRIQUE

Azote. — Air atmosphérique : Analyse, acide carbonique, eau, principes divers. — Air confiné.

AZOTE

120. Les éléments de la famille de l'azote comprennent l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth.

L'azote se trouve à l'état de liberté dans l'air atmosphérique, mélange renfermant sur 100 volumes environ 80 volumes d'azote. Son nom (α, privatif, ζωή, vie) lui vient de ce qu'il constitue cette portion de l'air impropre à entretenir la respiration.

Quand on brûle du phosphore dans une cloche pleine d'air et renversée sur l'eau, le phosphore s'empare de tout l'oxygène, se convertit en acide phosphorique, qui se dissout dans l'eau, et le résidu est du gaz azote.

Pour se procurer celui-ci en quantité notable et à l'état de pureté, on dirige un courant d'air dans un tube renfermant des fragments de potasse qui retiennent la vapeur d'eau et l'acide carbonique, puis dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant de la tournure de cuivre. Le métal s'oxyde en fixant l'oxygène de l'air, tandis que de l'azote se dégage à l'autre extrémité de l'appareil.

On peut aussi obtenir de l'azote en portant à l'ébullition une solution concentrée d'azotite d'ammonium AzO^2,AzH^4, qui se décompose en eau et en azote. Comme l'azotite d'ammonium est un sel difficile à préparer, on peut le remplacer par un mélange d'azotite de potassium et de chlorure d'ammonium (sel ammoniac) :

AzH^4Cl	+	AzO^2K	=	KCl	+	$2H^2O$	+	Az^2
Chlorure d'ammonium.		Azotite de potassium.		Chlorure de potassium.		Eau.		Azote.

121. *Propriétés.* — L'azote est un gaz incolore, plus léger que l'air. Il a été liquéfié par M. Cailletet. Sa densité est de 0,9714, et un litre pèse $1^{gr},257$. Son poids moléculaire, déduit de sa densité, est donc 28, et son poids atomique, d'après les analyses des corps azotés, est de 14; la molécule de l'azote renferme donc deux atomes d'azote; on représente l'atome de l'azote par le symbole $Az = 14$, ou par le symbole N, de *nitrogène*, nom que Berzelius avait donné à l'azote.

Ce gaz est très peu soluble dans l'eau, car 100 volumes d'eau à 15° n'en dissolvent qu'un volume et demi.

Il n'est pas inflammable, n'entretient ni la combustion ni la respiration, mais n'exerce aucune influence fâcheuse sur l'organisme, puisque nous en introduisons chaque jour des quantités considérables dans nos poumons.

Ses affinités sont peu énergiques; il ne se combine directement qu'avec un petit nombre de corps, le carbone, le bore, le silicium, le magnésium.

Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques et en présence de la vapeur d'eau, l'azote se combine

avec l'oxygène et avec l'hydrogène pour former un peu d'azotate d'ammonium et d'acide azotique, ainsi que l'a montré Cavendish.

Malgré ses faibles affinités, l'azote n'en est pas moins un des éléments les plus importants; il fait partie intégrante des principes immédiats des tissus animaux et végétaux, l'albumine, la fibrine, la caséine, le gluten, etc. Il entre dans la composition de l'ammoniaque, du cyanogène, des alcaloïdes naturels et artificiels, etc.

AIR ATMOSPHÉRIQUE

122. L'atmosphère est un mélange d'azote et d'oxygène libres, en proportions à peu près constantes, contenant en outre des quantités notables de gaz carbonique, de vapeur d'eau, de différents composés gazeux, et tenant en suspension des particules diverses d'origine minérale ou organique.

L'air fut considéré comme un élément jusqu'à la fin du XVII[e] siècle. En 1667, un médecin anglais, John Mayow, à la suite d'expériences remarquables interprétées avec une admirable puissance de raisonnement, annonça que l'air n'est pas un corps simple, et qu'il renferme une partie plus active, un principe, l'*esprit igno-aérien*, auquel sont dues les propriétés de l'air. C'est à la fixation de ce principe sur les métaux que Mayow attribua leur augmentation de poids pendant la calcination; c'est lui qu'il regarda comme l'agent actif de l'air dans l'acte de la respiration.

« Le principe igno-aérien, dit-il, n'est pas tout l'air « lui-même; il n'en constitue qu'une partie, mais la « partie la plus active... Les particules aériennes absor- « bées pendant la respiration sont destinées à changer « le sang veineux en sang artériel. »

Enfin il attribua à ce principe les phénomènes de la fermentation du moût de vin, de la bière, la transformation du vin en vinaigre.

Remplacez dans le livre de Mayow le nom de principe igno-aérien par celui d'oxygène, et après deux siècles nous n'avons rien à retrancher de ce qu'écrivait cet homme illustre. Mais Mayow, en reconnais-

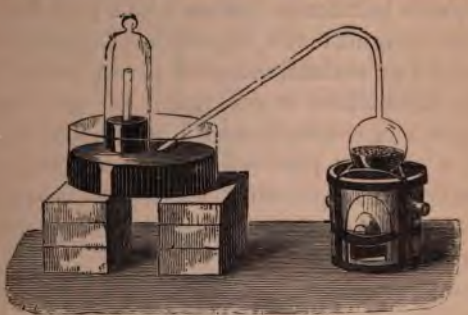


Fig. 22. — Analyse de l'air par le mercure.

sant le rôle de l'oxygène, n'eut pas le bonheur de l'isoler et de mettre hors de doute ses hardies conceptions. Il n'avait que vingt-neuf ans lorsqu'il les énonçait, et il mourait à trente-quatre ans, laissant inachevé un édifice qu'un homme de génie comme lui, que Lavoisier seul réussit à élever.

C'est Lavoisier, en effet, qui, après de nombreuses recherches sur la cause de l'augmentation de poids des métaux durant leur calcination, parvint à donner d'une façon rigoureuse la démonstration expérimentale de la composition de l'air.

Voici la mémorable expérience du grand chimiste français :

Il introduisit 120 grammes de mercure dans une

cornue dont le col recourbé s'engageait sous une cloche renversée sous le mercure (fig. 22), après avoir pris soin de mesurer exactement le volume d'air contenu dans tout l'appareil, et il chauffa le mercure à une température voisine de l'ébullition pendant douze jours et douze nuits. Le mercure se recouvrit de pellicules rouges dès le deuxième jour. Voyant après douze jours que la transformation ne faisait plus de progrès, Lavoisier éteignit le feu, et, une fois l'appareil refroidi, il mesura l'air restant, qui avait perdu toutes ses propriétés habituelles et constituait un gaz également impropre à la respiration et à la combustion. Le gaz (azote) n'occupait plus environ que les cinq sixièmes du volume de l'air primitif; l'air dans lequel le mercure avait été calciné avait donc perdu à peu près un sixième de son volume.

D'autre part, Lavoisier recueillit et pesa les grains rouges obtenus par la calcination du mercure; il les chauffa dans une très petite cornue et recueillit un fluide élastique, rallumant les corps en ignition, éminemment propre à la combustion, dont le volume était environ le sixième de l'air primitivement contenu dans l'appareil où s'était opérée la calcination du mercure.

Cette expérience prouva que l'air est un mélange d'un gaz irrespirable, l'azote, et d'un gaz servant à la respiration, l'oxygène, dans les rapports de 5/6 environ du premier et de 1/6 du second. Ainsi fut mise hors de doute l'existence dans l'air de deux fluides aériformes différents. Mais l'expérience de Lavoisier ne permettait pas, ainsi qu'il le reconnaît lui-même, de déterminer rigoureusement les proportions d'oxygène et d'azote, et ne donnait qu'une approximation. Différents procédés permettent d'analyser l'air plus exacte-

ment, soit par la mesure des volumes, soit au moyen des pesées.

123. *Méthodes volumétriques.* — 1° *Par le phosphore à froid.* — Dans une éprouvette graduée, renversée sur l'eau (fig. 23), on introduit un volume déterminé d'air, puis un bâton de phosphore; au bout de quelques heures, le phosphore s'est oxydé lentement en absor-

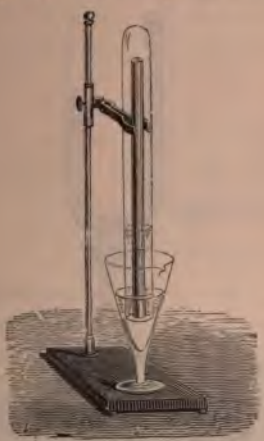


Fig. 23. — Analyse de l'air par le phosphore à froid.

bant tout l'oxygène de l'air; il ne reste plus que de l'azote, dont on note le volume. Du volume d'air primitif, retranchons le volume de l'azote, nous obtenons le volume d'oxygène.

2° *Par le phosphore à chaud.* — On détermine immédiatement l'absorption de l'oxygène par le phosphore en chauffant des fragments de celui-ci dans une petite cloche courbe, où l'on a introduit sur le mercure un volume d'air connu, et en mesurant après la combustion le volume d'azote existant.

3° *Par l'acide pyrogallique.* — L'acide pyrogallique est une substance blanche, cristallisée, obtenue dans les arts par la distillation sèche de l'extrait de noix de galle, et dont les solutions ont la propriété d'absorber l'oxygène de l'air en présence de la potasse. On introduit dans un tube gradué, renversé sur le mercure, un volume déterminé d'air, puis à l'aide d'une pipette on

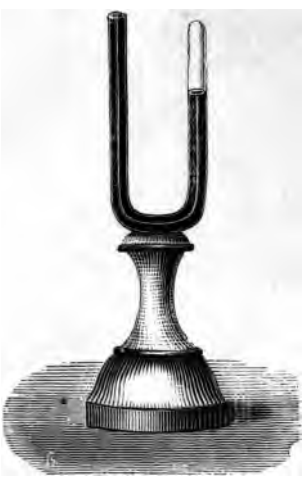


Fig. 24. — Analyse de l'air par l'acide pyrogallique.

y fait arriver successivement une solution d'acide pyrogallique et de potasse; au bout de quelques instants, tout l'oxygène de l'air est absorbé.

On se sert aussi pour cette démonstration d'un petit appareil représenté par la figure 24. Il se compose d'un tube en U, fermé à une extrémité; on y verse une solution d'acide pyrogallique, de manière à garder un certain volume d'air dans la branche fermée; on achève de remplir le tube ouvert avec de la potasse,

on bouche l'extrémité ouverte avec le pouce, et l'on retourne l'appareil de manière à mettre l'air en contact avec la solution alcaline d'acide pyrogallique. Après avoir suffisamment agité, on réunit l'air dans le tube fermé, on débouche la portion ouverte, et l'on établit l'équilibre en enlevant l'excès du liquide au moyen d'une pipette. On constate alors que le volume de l'air a diminué par suite de l'absorption de l'oxygène.

4° Par l'eudiomètre. — Une méthode volumétrique plus exacte est celle de l'eudiomètre.

Dans un tube bien gradué, divisé en millimètres et d'une capacité totale de 160 centimètres cubes environ, plein de mercure et renversé sur la cuve à mercure, on introduit 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène. A la partie supérieure du tube sont soudés deux fils de platine qui sont mis en communication avec une

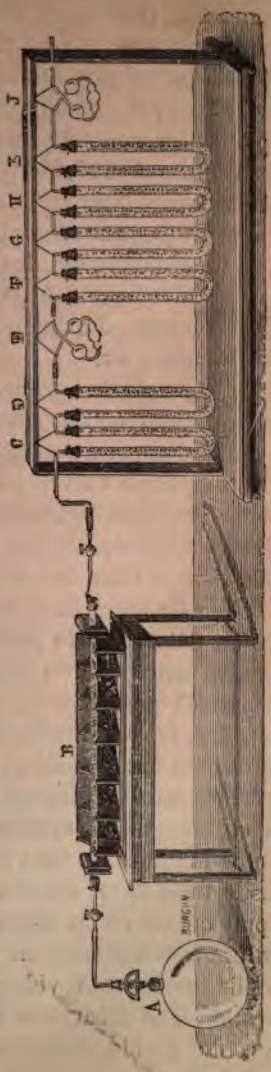


Fig. 25. — Appareil de MM. Dumas et Boussingault, pour l'analyse de l'air.

bobine. Par l'action de l'étincelle électrique, l'hydrogène se combine avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau, le volume diminue et le mercure remonte dans le tube. Il reste de l'azote et l'excès d'hydrogène employé; on constate que les 200 volumes primitifs sont réduits à 137,21 volumes. Il a donc disparu 62,79 volumes qui ont fourni de l'eau, et, comme l'eau est constituée par deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène, les 62,79 volumes de gaz disparus renfermaient 41,86 volumes d'hydrogène et 20,93 volumes d'oxygène, qui existaient dans les 100 volumes d'air.

124. *Méthode des pesées.* — MM. Dumas et Boussingault ont analysé l'air par la méthode des pesées au moyen de l'appareil ci-dessus (fig. 25).

On remplit de cuivre très divisé un tube de verre B peu fusible, muni à chacune de ses extrémités d'un robinet de cuivre, et l'on pèse ce tube après y avoir fait le vide. A l'une des extrémités de ce tube se trouve un ballon de verre A, d'une capacité de 16 à 20 litres, dont on détermine le poids après y avoir fait le vide. A l'autre extrémité du tube B s'adaptent une série de tubes en U et de tubes à boules de Liebig, C, D, E, F, G, H, I, J, les uns renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et destinés à retenir la vapeur d'eau, les autres contenant de la potasse pour fixer le gaz carbonique. L'appareil étant disposé comme le montre la figure, le vide étant fait dans le ballon A et dans le tube B, on chauffe au rouge le cuivre du tube B, puis on ouvre les robinets du tube et du ballon, de manière à déterminer un courant lent d'air qui vient remplir les espaces vides. L'air passe à travers les tubes, où il se débarrasse des matières étrangères, de l'eau, de l'acide carbonique, puis, arrivant sur le

cuivre chauffé au rouge du tube B, lui abandonne son oxygène, de telle sorte que dans le tube et le ballon il ne reste que de l'azote pur. On pèse le ballon et le tube pleins d'azote; l'augmentation de poids du tube indique tout à la fois le poids de l'oxygène fixé sur le cuivre, plus le poids de l'azote qui y est contenu. En faisant le vide dans le tube, la différence de poids donne la quantité d'azote qu'il renfermait, on ajoute cette quantité à celle qu'on a obtenue par l'augmentation de poids du ballon. On a donc ainsi l'azote total. La différence de la dernière pesée (du tube vide d'azote, mais dont le cuivre est oxydé) sur la première pesée (tube vide d'air renfermant de la tournure de cuivre) fait connaître la quantité d'oxygène fixée par le cuivre.

On arrive ainsi aux résultats suivants :

	En poids.	En volumes.
Oxygène.....	23	20,93
Azote.....	77	79,07

125. L'air atmosphérique est incolore, inodore, sans saveur appréciable; sa densité est ordinairement prise pour unité à laquelle on rapporte la densité des gaz. Comparée à celle de l'hydrogène prise pour unité, elle est de 14,44; comparée à celle de l'eau, elle est 770 fois moindre. Un litre d'air sous une pression de 760 millimètres et à la température de 0° pèse 1 gr. 293. Pour obtenir le poids d'un litre d'un gaz quelconque, on multiplie sa densité par 1 gr. 293.

Les propriétés de l'air atmosphérique, comme agent d'oxydation, sont dues à l'oxygène; c'est par lui qu'il entretient la combustion et la respiration. (Voy. p. 20.)

La composition de l'air pris dans différentes localités, à différentes époques, à diverses hauteurs, est sensiblement la même; aussi a-t-on pu croire que l'air

est une combinaison définie d'oxygène et d'azote. Il est néanmoins facile de prouver que ces deux gaz sont seulement à l'état de mélange.

En effet, un mélange d'azote et d'oxygène, fait dans les proportions où se trouvent ces deux gaz dans l'air, a les mêmes propriétés que celui-ci; de plus, en opérant ce mélange, on n'observe rien de ce qui caractérise une combinaison chimique, ni contraction, ni dégagement de chaleur, ni rapports simples dans les proportions des gaz constituants. La densité de l'air est la moyenne des densités d'un mélange de 4/5 d'azote et de 1/5 d'oxygène; en outre, il se dissout dans l'eau, non comme une combinaison ayant son coefficient de solubilité propre, mais comme un mélange de deux gaz, ayant chacun son coefficient de solubilité. Ainsi l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote, et l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique; il renferme 64,27 d'azote, 33,76 d'oxygène et 1,77 d'acide carbonique (en volumes).

Enfin l'acide pyrogallique et les autres réactifs s'emparent de l'oxygène mélangé à l'hydrogène ou à l'acide carbonique, comme de l'oxygène de l'air.

Si la composition de l'air ne varie pas malgré les altérations que lui font subir chaque jour les phénomènes de la respiration et de la combustion, cela tient à ce que ces causes agissent peu sur la masse considérable de l'atmosphère, dans laquelle les courants, les vents, ramènent sans cesse l'équilibre de composition. Quand bien même la respiration des végétaux ne viendrait pas, comme nous le verrons tout à l'heure, purifier l'atmosphère en s'emparant de son acide carbonique et en restituant de l'oxygène, l'air, au bout de cent ans, n'aurait perdu que 1/7200 d'oxygène, quantité que ne pourraient apprécier nos moyens d'analyse.

126. *Acide carbonique de l'air.* — L'acide carbonique de l'air lui est fourni : par les volcans en activité qui en dégagent des masses énormes ; par la combustion des matières employées à l'éclairage et au chauffage (on extrait annuellement du sol une quantité de houille dont la combustion fournit plus de 80 milliards de mètres cubes d'acide carbonique) ; par la décomposition

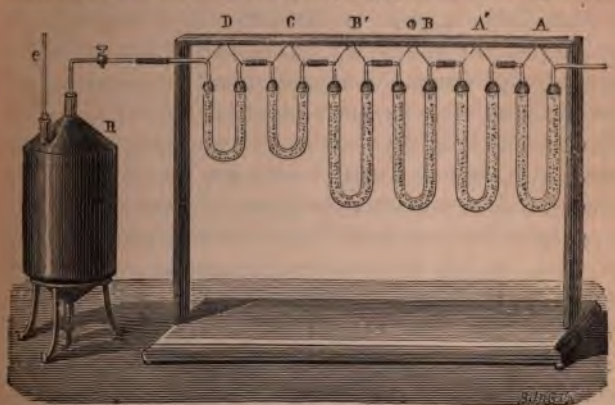


Fig. 26. — Dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air.

spontanée des substances organiques, et enfin par la respiration des hommes et des animaux, qui est une source abondante de gaz carbonique. Un homme adulte émet en vingt-quatre heures 445 litres d'acide carbonique (Andral et Gavarret). M. Boussingault a calculé approximativement qu'il se produit dans vingt-quatre heures, à Paris, 2 974 644 mètres cubes de gaz carbonique, fournis par la respiration de l'homme, des animaux domestiques et par la combustion de la houille, du gaz, etc.

On constate la présence du gaz carbonique dans l'air en abandonnant pendant une journée une capsule

remplie d'eau de chaux. La surface du liquide se recouvre d'une pellicule cristalline de carbonate de chaux, d'où l'on peut retirer l'acide carbonique.

Pour doser l'acide carbonique de l'air, M. Boussingault s'est servi d'un appareil qui permet en même temps de doser la vapeur d'eau.

Cet appareil se compose (fig. 26) d'un aspirateur H, rempli d'eau, dont la capacité est déterminée et dans lequel est plongé un thermomètre *e* pour indiquer la température. Cet aspirateur est en communication avec une série de tubes, dont les uns A, A′, remplis de ponce imbibée d'acide sulfurique, sont destinés à retenir la vapeur d'eau et dont les autres B, B′, C, contenant de la potasse caustique, doivent fixer l'acide carbonique. On pèse avant l'expérience ces deux séries de tubes, on fait fonctionner l'aspirateur, et, quand celui-ci est presque vide, on pèse de nouveau les deux séries de tubes. Les uns indiquent la quantité d'eau fournie par l'air, les autres doivent leur augmentation de poids à l'acide carbonique; d'autre part, la capacité de l'aspirateur ayant été déterminée, on connaît le volume d'air qui a passé dans les tubes et qui leur a abandonné son eau et son acide carbonique.

De nombreuse analyses de l'air ont fait admettre que la quantité d'acide carbonique varie de 4 à 6 dix-millièmes du volume de l'air.

MM. Müntz et Aubin ont repris l'étude de cette question et, à l'aide d'une méthode beaucoup plus rigoureuse, sont arrivés à d'autres résultats. Leur méthode consiste à faire passer un volume d'air mesuré, au moyen d'un gazomètre portatif, dans un tube en verre étiré aux deux bouts et contenant de la pierre ponce imprégnée d'une solution de potasse exempte de toute trace de carbonate. Après le passage de l'air, ce

tube est scellé aux deux bouts et peut être conservé indéfiniment jusqu'au moment où l'on veut déterminer la quantité d'acide carbonique qu'il a fixé.

Cette détermination se fait en dégageant par l'acide sulfurique l'acide carbonique qui avait été absorbé et en recevant ce dernier dans une cloche graduée où il est mesuré en volume. On extrait donc et on mesure en nature l'acide carbonique qui était contenu dans le volume d'air sur lequel on a opéré. Le dispositif des appareils permet de préparer les tubes longtemps à l'avance, de les emporter en voyage et de les rapporter au bout d'un temps plus ou moins long, après les avoir fait traverser par l'air du lieu qu'on veut examiner. Les résultats de ces expériences ont conduit aux conclusions suivantes.

1° Les proportions d'acide carbonique contenu dans l'air sont bien inférieures à ce qu'on avait cru jusque-là et en général comprises entre 2,7 et 3 pour 10 000 d'air en volume. Cette proportion ne varie qu'entre des limites très faibles dans des diverses régions du globe.

2° L'acide carbonique est plus abondant la nuit que le jour dans les régions couvertes de végétation.

3° Ce gaz se trouve en mêmes proportions dans les hautes régions de l'atmosphère qu'au niveau du sol.

4° Il augmente dans les endroits habités.

5° Il est un peu plus abondant dans l'hémisphère boréal que dans l'hémisphère austral, ce qui est attribuable au développement de l'océan Glacial antarctique, les eaux marines plus froides dissolvant de plus grandes quantités de ce gaz.

127. Si l'acide carbonique produit par la respiration des animaux et l'oxydation des combustibles s'accumulait indéfiniment dans l'atmosphère, on pourrait pré-

voir presque à coup sûr l'époque à laquelle la vie cesserait sur notre globe, par manque d'oxygène. Mais cet acide carbonique est détruit à son tour, dédoublé en ses éléments, en carbone qui est fixé, et en oxygène qui est restitué à l'air; les végétaux sont les agents de cette décomposition. Sous l'influence des rayons solaires, les parties vertes des plantes absorbent l'acide carbonique, le respirent pour ainsi dire, s'assimilent le carbone et renvoient l'oxygène.

Cette admirable fonction des plantes a été démontrée par les travaux successifs de Priestley, Ingenhouz, Senebier et Th. de Saussure. Les plantes réduisent l'acide carbonique seulement sous l'influence de la lumière solaire directe ou diffuse. Dans l'obscurité, pendant la nuit, les plantes respirent à la façon des animaux et expirent de l'acide carbonique. Cette quantité de gaz carbonique est très faible auprès de celle que les végétaux décomposent; il suffit à une plante d'une exposition d'une demi-heure au soleil pour réduire autant d'acide carbonique qu'elle en a émis pendant toute la nuit (Corenwinder).

128. *Vapeur d'eau.* — La vapeur d'eau contenue dans l'air est indispensable à l'acte de la respiration; quand nous respirons un air trop sec, il se charge dans les voies respiratoires d'une plus grande quantité d'eau et détermine une sensation pénible à l'organisme. C'est pour remédier à cet inconvenient que, dans les appartements fortement chauffés à l'aide de poêles, on place sur ceux-ci une petite soucoupe pleine d'eau, pour que l'évaporation de cette eau fournisse à l'air l'humidité nécessaire.

La quantité d'eau contenue dans l'air est variable et augmente avec la température. L'air est saturé d'humidité à une température donnée, lorsqu'il ne peut

plus en dissoudre à cette température. Si celle-ci vient à baisser au-dessous du point de saturation, une portion de la vapeur se condense et se dépose en fines gouttelettes; c'est ainsi qu'un vase rempli de glace se recouvre rapidement à l'extérieur d'une couche d'eau provenant de l'air ambiant qui se trouve refroidi; de même c'est à l'abaissement de la température de l'air au-dessous de son point de saturation qu'est due la formation des brouillards.

L'air renferme plus d'eau en été qu'en hiver, puisque sa température est plus élevée; néanmoins, l'air nous paraît plus humide l'hiver, parce qu'étant à une base température il est plus voisin de son point de saturation.

Il est facile de constater la présence de l'eau dans l'atmosphère; l'acide sulfurique, si hygroscopique, absorbe à l'air, en quelques jours, une quantité d'eau telle qu'il double de poids; divers sels, comme l'azotate et le chlorure de calcium, tombent en déliquescence à l'air, en s'emparant de son humidité.

Pour doser la vapeur d'eau, on se sert de l'appareil que nous avons décrit plus haut et à l'aide duquel on dose en même temps l'acide carbonique.

Il est bien évident que la vapeur d'eau existe en quantité très variable; suivant Dalton, elle formerait en moyenne environ les 242/10 000 du volume de l'air.

129. *Principes divers contenus dans l'air.* — Quand un rayon de soleil pénètre dans un appartement obscur par une ouverture étroite, on y voit s'agiter en tous sens de fines poussières brillantes. Ces corpuscules solides sont formés par les débris des objets dont nous sommes environnés, fragments de bois, de tissus, particules minérales, ou par des germes de moisissures et d'infusoires.

Outre ces substances solides, il existe dans l'air des principes volatils, organiques, mal connus, mal définis, désignés sous le nom de miasmes, d'émanations, et qui se rencontrent dans les pays marécageux. Leur présence a été démontrée par Moscati. Il abandonnait à quelques pieds du sol, dans les marais de la Toscane, des ballons pleins de glace, à la surface desquels venait se condenser la vapeur d'eau atmosphérique; cette eau s'écoulait ensuite dans des vases, où elle était recueillie, et l'on constatait que, limpide d'abord, elle ne tardait pas à se remplir d'une matière floconneuse, qui bientôt entrait en putréfaction.

Ces principes volatils qui sont dissous et retenus par l'eau, dans l'expérience précédente, ne peuvent être confondus avec les germes organisés, ainsi que le prouve une expérience de M. Boussingault. Il expose à l'air d'une contrée marécageuse deux verres de montre, l'un rempli d'eau chaude, l'autre froid et vide, jusqu'à ce que ce dernier soit couvert de rosée. En ajoutant à chacun quelques gouttes d'acide sulfurique et évaporant, le premier verre de montre ne laisse aucun résidu, tandis que le second renferme de petites quantités de matière charbonneuse, preuve de la présence d'une substance organique. Celle-ci provient donc de principes dissous dans l'atmosphère des marais et entraînés par l'eau condensée, et non des germes organisés, car ceux-ci se déposeraient également dans les deux verres de montre.

Quant aux germes organisés de l'atmosphère, leur existence a été prouvée par les belles expériences de M. Pasteur. Un tampon de coton au travers duquel on filtre de l'air se recouvre de corpuscules globuleux visibles au microscope, et dans de l'eau récemment bouillie, mise en contact avec cet air filtré, il ne se

développe aucun organisme. Mais si l'on vient à ajouter à cette eau le tampon de coton chargé de ces corpuscules globuleux, qui paraissent être des spores, il apparaît bientôt des moisissures, des infusoires, tout un monde d'organismes inférieurs.

La présence des germes dans l'air est de la plus haute importance pour la discussion des phénomènes de la fermentation et des générations dites spontanées.

Les poussières minérales de l'atmosphère jouent également un rôle important dans la cristallisation des sels et leur sursaturation, ainsi que l'ont montré M. Ch. Violette et M. Gernez. (Voyez *Sels*.)

130. *Ozone*. — L'ozone ou oxygène modifié (voy. page 82) n'existe qu'en très petite quantité dans l'air, en moyenne 1/450 000 du poids de l'air. Il se produit, soit par l'électricité atmosphérique, soit par les oxydations qui se passent à la surface du globe. On en trouve plus au printenps que dans toute autre saison. On a cherché à attribuer une grande importance à la présence ou à l'absence de l'ozone dans la production des épidémies, mais nous ne savons rien de précis à ce sujet.

Enfin on a signalé dans l'air la présence d'un peu d'ammoniaque, d'azotate et d'azotite d'ammoniaque, de gaz des marais produit par la putréfaction. Accidentellement, on y trouve de l'hydrogène sulfuré, et autour des grandes usines, toute espèce de corps, tels que gaz chlorhydrique, vapeurs nitreuses, essences, etc.

131. Air confiné. — Quand l'air est soumis à des causes d'altération et qu'il se renouvelle imparfaitement, il constitue l'*air confiné*. Cette viciation de l'air peut être due à plusieurs causes, soit à la putréfaction des matières organiques, soit à la respiration animale, soit à l'oxydation des combustibles.

On l'observe surtout dans les endroits où un grand nombre d'individus sont réunis et où les appareils d'éclairage comburent une portion de l'air, comme dans les salles de spectacles, les amphithéâtres, les cafés, etc. Au bout de peu de temps, l'oxygène diminue, l'acide carbonique augmente, l'air devient difficilement respirable, et l'on ressent des phénomènes de chaleur, de pesanteur à la tête, d'étouffements pénibles. A l'amphithéâtre de la Sorbonne, M. F. Leblanc a observé que l'air qui, avant une leçon, renfermait 65 dix-millièmes d'acide carbonique, en renferme, une heure après, 103 dix-millièmes, c'est-à-dire 1 p. 100, et, au lieu de 23 parties d'oxygène, il n'en contenait plus que 21,9 parties.

On comprend facilement cette rapide altération de l'air en se rappelant que l'air rendu par la respiration contient en moyenne 4,87 p. 100 d'oxygène en moins que l'air inspiré, et que, d'autre part, il renferme à peu près 4,26 en plus d'acide carbonique; il est donc complètement irrespirable. L'homme, exhalant environ 20 litres d'acide carbonique par heure, altère dans le même laps de temps 8 à 10 mètres cubes d'air.

Les appareils d'éclairage et de chauffage contribuent puissamment à vicier l'air, car un seul bec de gaz brûlant 158 litres de gaz par heure consomme 234 litres d'air et produit 128 litres d'acide carbonique.

132. La production d'acide carbonique n'est pas la seule cause de viciation de l'air par le fait de la respiration. L'air expiré renferme une quantité de vapeur d'eau évaluée à 500 grammes environ pour les vingt-quatre heures; cette vapeur d'eau est chargée de matières organiques qui entrent facilement en putréfaction et contribuent, avec les substances fournies par la *trans*piration cutanée, à altérer l'air des espaces clos

habités par l'homme. C'est à eux qu'il faut attribuer l'odeur infecte et repoussante de l'air enlevé par les cheminées d'appel destinées à la ventilation.

133. Une des premières règles de l'hygiène est donc de fournir à l'homme la quantité d'air respirable qui lui est indispensable, 6 à 10 mètres cubes par heure.

Dans nos appartements, le renouvellement de l'air s'opère par les fissures des portes et des fenêtres, et surtout par les cheminées, qui sont de puissants moyens de ventilation. Il faut que ce renouvellement soit au moins de 6000 litres d'air par heure et par personne, quelle que soit la dimension de l'appartement.

Dans tous les espaces où sont réunis un grand nombre d'individus, salles d'école, amphithéâtres, dortoirs, salles de caserne, salles d'hôpital, on doit renouveler l'air au moyen d'appareils de ventilation. Comme il s'agit d'enlever non seulement l'acide carbonique, mais encore les matières organiques fournies par la transpiration pulmonaire et cutanée, ou produites par la suppuration des plaies, les affections contagieuses, on injecte, dans les hôpitaux, jusqu'à 60 mètres cubes d'air par heure et par individu.

134. Pour se procurer l'air d'une localité, afin de le soumettre à l'analyse, il suffit d'y déboucher un flacon plein d'eau, qui en se vidant laisse entrer l'air, dont il est bientôt rempli.

CHAPITRE VIII

DÉRIVÉS DE L'AZOTE

Gaz ammoniac. — Composés oxygénés de l'azote. — Protoxyde d'azote. — Bioxyde d'azote. — Acides hypoazoteux et azoteux. — Peroxyde d'azote. — Acide azotique.

GAZ AMMONIAC

135. Le gaz ammoniac, combinaison d'azote et d'hydrogène, a été isolé pour la première fois par Priestley, qui le nomma *air alcalin*. Il se trouve en petite quantité dans l'air, l'eau de pluie, l'eau de neige. La distillation sèche de la houille, des matières organiques, la putréfaction de celles-ci, fournissent beaucoup de gaz ammoniac, libre ou combiné avec l'acide carbonique.

Il se forme aussi par combinaison directe de l'azote et de l'hydrogène qui s'unissent sous l'influence de la décharge électrique obscure. Enfin le gaz ammoniac se forme encore par réduction des combinaisons oxygénées de l'azote. Ainsi, quand on traite certains métaux, comme le fer et le zinc, par l'acide azotique étendu AzO^3H, l'hydrogène qui se dégage décompose une partie de l'acide azotique, s'unit à son oxygène pour former de l'eau et à son azote pour donner de l'ammoniaque :

$$AzO^3H + H^8 = 3H^2O + AzH^3$$

Quand le fer se rouille au contact de l'air humide, on observe la production d'une petite quantité d'ammoniaque. On avait admis d'abord que l'hydrogène mis en liberté par l'action du fer sur l'eau se combinait directement avec l'azote atmosphérique, mais S. Cloez

Fig. 27. — Préparation du gaz ammoniac.

a montré que la production d'ammoniaque dans ces circonstances est due à la réduction de l'acide azotique de l'air.

136. *Préparation* — On prépare le gaz ammoniac en décomposant par la chaux vive le chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3, HCl, combinaison d'acide chlorhydrique et de gaz ammoniac dont nous indiquerons la préparation en traitant des sels ammoniacaux.

On introduit dans un ballon un mélange de 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque et de 2 parties de chaux vive en poudre; on recouvre le tout de chaux vive, et l'on chauffe doucement le ballon mis en communi-

cation avec une éprouvette renversée sur la cuve à mercure (fig. 27).

Le gaz ammoniac se dégage, traverse la couche de chaux vive, où il se dessèche complètement, et se rend dans l'éprouvette, où il est recueilli :

$$\underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{2AzH^3,HCl} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Gaz ammoniac.}}{2AzH^3}$$

137. On emploie dans les arts et dans les laboratoires la solution aqueuse de gaz ammoniac, sous le nom d'*ammoniaque*, *ammoniaque liquide*, *alcali volatil*. Cette solution se prépare industriellement par la distillation avec la chaux des urines putréfiées, ou des eaux ammoniacales provenant de la préparation du gaz d'éclairage; ces liquides renferment du carbonate d'ammoniaque qui est décomposé par la chaux, et le gaz ammoniac est reçu dans l'eau, où il se dissout. L'ammoniaque liquide du commerce ou alcali volatil est impure et présente souvent une couleur jaune; pour l'avoir exempte de toute matière étrangère, on doit la préparer à l'aide du chlorhydrate d'ammoniaque pur et de la chaux, ou bien en distillant l'ammoniaque du commerce et faisant arriver le gaz dans de l'eau distillée.

138. *Propriétés.* — Le gaz ammoniac est incolore, d'une odeur excessivement pénétrante, qui provoque le larmoiement; sa densité est de 0,589, ce qui donne 17 pour son poids moléculaire.

Sa composition a été déterminée par Berthollet en 1785. Quand on soumet le gaz ammoniac à l'action d'une série d'étincelles électriques, il se dédouble en azote et en hydrogène, et le volume primitif est doublé. En déterminant la composition de ce mélange, au

moyen de l'eudiomètre, on constate qu'il est formé de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote, fournis par 2 volumes de gaz ammoniac. La molécule (2 volumes) de gaz ammoniac pesant 17 renferme donc 1 atome (1 volume) d'azote pesant 14 et 3 atomes (3 volumes) d'hydrogène; on représente cette molécule par la formule AzH^3.

139. Le gaz ammoniac refroidi à 40° au-dessous de zéro ou soumis à une pression de 20 atmosphères

Fig. 28. — Liquéfaction du gaz ammoniac.

se liquéfie. Faraday a liquéfié le gaz ammoniac en utilisant la propriété que possède le chlorure d'argent de fixer une grande quantité de gaz ammoniac à froid et de l'abandonner par une faible élévation de température.

Il prend un tube recourbé, fermé à une extrémité (fig. 28), introduit dans cette branche du chlorure d'argent ammoniacal, puis ferme l'autre extrémité à la lampe. Ceci fait, il place cette extrémité dans un mélange réfrigérant, tandis qu'il chauffe à 40° le chlorure d'argent ammoniacal.

Celui-ci abandonne le gaz ammoniac, qui se trouve ainsi soumis à une forte pression et se condense dans la partie du tube refroidie.

Lorsqu'on laisse revenir l'appareil à la température

ordinaire, le gaz ammoniac tend à entrer en ébullition; il est alors absorbé par le chlorure d'argent, qui passe de nouveau à l'état de chlorure ammoniacal. L'appareil peut donc servir indéfiniment à la démonstration de la liquéfaction du gaz ammoniac.

Le gaz ammoniac liquéfié se solidifie à — 80° en une masse cristalline; à la pression ordinaire, il bout à — 35° et reprend l'état gazeux en produisant un grand abaissement de température. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'appareil de M. Carré pour l'obtention de la glace, appareil qui est la transformation industrielle du tube de Faraday.

140. L'appareil Carré se compose essentiellement d'une chaudière en communication, à l'aide d'un tube, avec un récipient présentant à sa partie supérieure une concavité, dans laquelle on place le vase contenant l'eau destinée à être congelée. On remplit la chaudière aux trois quarts d'une solution de gaz ammoniac, et l'on chauffe jusqu'à 130°. Comme la solution ammoniacale perd tout son gaz par la chaleur, ce gaz se sépare et se rend dans le récipient, où, ne trouvant pas un espace suffisant pour se répandre, il se trouve comprimé et se liquéfie. Ceci fait, on éteint le feu et l'on refroidit rapidement la chaudière. L'eau que renferme la chaudière, étant revenue à la température ordinaire, redissout rapidement une portion du gaz ammoniac; la pression diminue, et la partie liquéfiée qui se trouve dans le récipient entre en ébullition, se réduit en gaz qui va se dissoudre dans l'eau, et absorbe dans ce changement d'état une telle quantité de chaleur que l'eau placée sur le récipient se congèle. Finalement, tout le gaz ammoniac se redissout dans l'eau, et l'appareil est propre à une nouvelle opération.

L'appareil Carré, qui permet d'obtenir à peu de frais

un grand abaissement de température, rend chaque jour d'importants services à l'industrie.

141. Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau, car 1 volume d'eau à 0° dissout 1127 volumes de gaz ammoniac, et à 15° en dissout 783 volumes (Roscoe).

Fig. 29. — Combustion lente de l'ammoniaque dans l'oxygène.

En remplissant de gaz ammoniac un flacon dont le bouchon est traversé par un tube effilé aux deux bouts et fermé à la partie extérieure, plongeant ce tube dans une cuve pleine d'eau et brisant alors la pointe fermée, on voit l'eau s'élancer en jet dans le flacon. Ce phénomène est produit par la dissolution rapide du gaz et le vide qui en est la suite. Au bout de peu d'instants, le flacon est plein d'eau.

La solution de gaz ammoniac saturée à zéro a une densité de 0,87; elle perd tout son gaz quand on la chauffe à 100° ou qu'on l'expose dans le vide; son odeur est piquante comme celle du gaz lui-même, et

sa saveur est caustique. Elle bleuit le papier de tournesol rougi par les acides et verdit le sirop de violettes.

Le gaz ammoniac est difficilement combustible; il ne continue à brûler que dans une atmosphère d'oxygène. On réalise sa combustion lente en faisant arriver un courant d'oxygène à la surface d'une solution très concentrée d'ammoniaque et déterminant le phénomène à l'aide d'une spirale de platine chauffée au rouge et disposée de manière à affleurer le liquide (fig. 32). La combustion se continue, et la spirale reste incandescente.

Dirigé dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, le gaz ammoniac se dédouble en hydrogène et en azote. Si le tube renferme du charbon porté à l'incandescence, l'azote se fixe sur le charbon, et l'on obtient du cyanhydrate d'ammoniaque, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène :

$$\underset{\text{Gaz ammoniac.}}{2AzH^3} + \underset{\text{Charbon.}}{C} = \underset{\text{Cyanhydrate d'ammoniaque.}}{CAzH,AzH^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

142. Le chlore décompose le gaz ammoniac en dégageant de l'azote et formant de l'acide chlorhydrique qui se combine avec un excès d'ammoniaque pour donner du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$\underset{\text{Gaz ammoniac.}}{4AzH^3} + \underset{\text{Chlore.}}{3Cl} = \underset{\text{Azote.}}{Az} + \underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{3AzH^3HCl}$$

On fait arriver par un tube effilé un jet de gaz ammoniac dans un flacon plein de chlore sec; la réaction est immédiate, et le flacon se remplit de vapeurs blanches de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlore agit de même sur l'ammoniaque liquide;

il suffit de remplir presque entièrement un long tube d'une solution aqueuse de chlore, d'ajouter ensuite de l'ammoniaque liquide, de boucher le tube et de le renverser, pour voir des bulles d'azote se réunir à sa partie supérieure.

Si l'on emploie un excès de chlore, toute l'ammoniaque est détruite, et le chlore, réagissant sur le chlorhydrate d'ammoniaque formé, donne un liquide oléagineux, qui est du *chlorure d'azote*. Ce corps détone, sous les plus faibles influences, avec une violence inouïe; l'explosion d'une seule goutte suffit pour briser les vases de verre et de porcelaine et en projeter avec force les débris. Dulong fut grièvement blessé en découvrant le chlorure d'azote.

143. L'iode introduit dans une solution aqueuse d'ammoniaque se convertit en une poudre noire qui, une fois sèche, détone par le moindre frottement, même par celui d'une barbe de plume. Cet iodure d'azote serait, suivant Bunsen, une combinaison d'iodure d'azote AzI^3 et de gaz ammoniac AzH^3.

144. L'ammoniaque se combine directement avec les acides; les corps ainsi obtenus ont les propriétés générales des sels et présentent les plus grandes ressemblances avec les sels de potassium. Dans les sels ammoniacaux, comme AzH^3HCl, chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3AzO^3H, azotate d'ammoniaque, etc., on a admis un groupe AzH^4, l'*ammonium*, se comportant comme le métal potassium dans les sels de potassium :

AzH^4Cl	KCl
Chlorure d'ammonium.	Chlorure de potassium.
AzO^3,AzH^4	AzO^3K
Azotate d'ammonium.	Azotate de potassium.

Nous emploierons dorénavant les formules des sels ammoniacaux, données par cette théorie, sur laquelle nous reviendrons en détail en parlant des sels ammoniacaux.

145. *Action de l'ammoniaque sur l'organisme.* — L'ammoniaque est un poison irritant très énergique; elle agit vivement sur les muqueuses et provoque le larmoiement. On doit attribuer à son action les ophthalmies dont sont affectés les ouvriers qui vident les fosses d'aisances. Dans les cas d'intoxication par ingestion d'ammoniaque liquide, on observe des brûlures de la langue et du palais, de violentes douleurs d'estomac, des selles involontaires, la perte de la voix, l'excitation du système nerveux. A l'autopsie, on trouve une stéatose du foie et des reins. Le traitement de cette intoxication consiste dans l'administration de boissons vinaigrées destinées à neutraliser l'ammoniaque encore contenue dans le tube digestif, puis dans l'emploi des antiphlogistiques.

Prise à petites doses à l'intérieur, l'ammoniaque provoque une légère accélération du pouls, de la diaphorèse, et agit comme stimulant du système nerveux; c'est à ce titre qu'on la prescrit quelquefois pour combattre l'ivresse; à l'extérieur, elle est usitée comme caustique, soit pour amener la rubéfaction de la peau ou même la vésication, soit pour cautériser les piqûres d'abeilles, de moustiques et les morsures de vipères. Étendue de beaucoup d'eau, elle calme les douleurs causées par les brûlures.

Dans les arts, l'ammoniaque sert à la préparation des matières colorantes, à l'obtention de la glace par le procédé Carré. Elle est d'un usage journalier comme réactif dans les laboratoires.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

146. Les composés oxygénés sont au nombre de huit; ils comprennent :

Le protoxyde d'azote	Az^2O
Le bioxyde d'azote	AzO
L'anhydride azoteux	Az^2O^3
Le peroxyde d'azote	Az^2O^4
L'anhydride azotique	Az^2O^5
L'acide hypoazoteux	$AzOH$
L'acide azoteux (dans les azotites).	AzO^2H
L'acide azotique	AzO^3H

147. **Protoxyde d'azote** Az^2O. — Découvert par Priestley en 1766 et étudié surtout par Davy, il s'obtient par la décomposition sèche de l'azotate d'ammonium, doucement chauffé à une température qui ne doit pas dépasser 250°. L'azotate d'ammonium se dédouble en eau et protoxyde d'azote :

$$\underset{\text{Azotate d'ammonium.}}{AzO^3,AzH^4} = \underset{\text{Protoxyde d'azote.}}{Az^2O} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

On recueille le gaz sur l'eau salée, qui ne le dissout pas, ou sur le mercure.

Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, d'une saveur douceâtre, d'une densité de 1,527, ce qui donne 44 pour le poids de sa molécule. En le chauffant avec du sulfure de baryum, qui s'empare de tout l'oxygène et laisse l'azote, on constate que le volume ne change pas; par conséquent, une molécule (2 volumes) de protoxyde d'azote renferme 2 volumes d'azote ou 2 atomes d'azote, c'est-à-dire 28 d'azote, et un d'oxygène, 16, dont la somme représente le poids 44

de la molécule donné par la densité. La formule Az^2O indique donc le poids moléculaire et la composition du protoxyde d'azote.

Peu soluble dans l'eau, dont 1 volume dissout 1 volume 30 à 0°, il est beaucoup plus soluble dans l'alcool, dont 1 volume en dissout, à 0°, 4 volumes 18. Sous une pression de 30 atmosphères, il se condense en un liquide incolore qui bout à — 88° et qui, pendant son évaporation, produit un froid tel qu'une portion se solidifie. Le protoxyde d'azote solide est une masse blanche, ressemblant à la neige; mélangé de sulfure de carbone et évaporé dans le vide, il produit un froid de 140° au-dessous de zéro.

148. Le protoxyde d'azote a des propriétés qui le rapprochent de l'oxygène; il entretient la combustion et rallume un fragment de bois ne présentant plus qu'un point en ignition; les charbons ardents y brûlent avec flamme, ainsi que le phosphore et le soufre. Ses propriétés comburantes sont moindres cependant que celles de l'oxygène, et les corps, pour continuer à y brûler, doivent être déjà portés à une température élevée. On le distingue de l'oxygène au moyen du bioxyde d'azote; ce gaz, dont nous allons parler, se convertit en vapeur rouge aussitôt qu'il a le contact de l'oxygène libre, tandis que le protoxyde d'azote est sans action sur lui; de là le moyen de reconnaître si un gaz qui rallume les corps en ignition est de l'oxygène ou du protoxyde d'azote.

149. *Action sur l'économie.* — Inspiré pendant quelques instants, le protoxyde d'azote amène des phénomènes d'ivresse, souvent accompagnés d'une crise spasmodique, qui l'ont fait appeler *gaz hilarant*, et sont suivis d'anesthésie. Aussi est-il usité comme anesthésique pour l'extraction des dents. Les recher-

ches de MM. Jolyet et Blanche ont montré que le protoxyde d'azote, mélangé d'air, n'a aucune action sur l'organisme; des animaux peuvent respirer une atmosphère artificielle formée de 80 volumes de protoxyde d'azote et de 20 volumes d'oxygène, sans ressentir le moindre symptôme d'intoxication.

Ils ont attribué l'anesthésie qui suit ordinairement les inspirations de protoxyde d'azote pur, à la privation d'air respirable qui amène des symptômes d'asphyxie. Mais les expériences de Paul Bert ont prouvé que le protoxyde d'azote a une action anesthésique qui lui est propre. Quand on le respire à l'état pur, il est vrai que l'anesthésie se complique de phénomènes d'asphyxie, mais si on le mélange de son volume d'air, et qu'on le fasse respirer sous une pression de deux atmosphères, il agit promptement et sûrement.

150. **Bioxyde d'azote** AzO. — On obtient du bioxyde d'azote en traitant à froid des copeaux de cuivre par de l'acide azotique étendu; on prend un flacon à deux tubulures, et l'on recueille le gaz sur l'eau quand l'atmosphère du flacon est tout à fait incolore.

Il se forme en même temps de l'azotate de cuivre et de l'eau :

$8AzO^3H$	+	$3Cu$	=	$3[(AzO^3)^2Cu]$	+	$2AzO$	+	$4H^2O$
Acide azotique.		Cuivre.		Azotate de cuivre.		Bioxyde d'azote.		Eau.

Le bioxyde d'azote est un gaz incolore, très peu soluble dans l'eau, et d'une densité de 1,089. L'analyse eudiométrique de ce gaz et sa densité lui assignent la formule AzO.

Sa propriété caractéristique est de se combiner directement avec l'oxygène, et de se convertir en vapeur rouge de peroxyde d'azote (acide hypoazotique) Az^2O^4 :

$$\underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{2AzO} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4}$$

Cette réaction, qui permet de reconnaître immédiatement le bioxyde d'azote, joue un rôle important dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Le bioxyde d'azote a des propriétés comburantes moindres que celles du protoxyde d'azote et ne rallume pas les corps en ignition; néanmoins un charbon incandescent continue à y brûler. Il est absorbé en grande quantité par la solution des sels ferreux.

151. **Acide hypoazoteux** AzOH. — Lorsqu'on traite une solution d'azotite de sodium AzO^2Na par l'amalgame de sodium et qu'on ajoute de l'azotate d'argent à la liqueur, après l'avoir neutralisée par l'acide acétique, on obtient un précipité jaune d'hypoazotite d'argent AzOAg (Ed. Divers).

On peut obtenir l'acide hypoazoteux en solution en décomposant le sel d'argent par l'acide chlorhydrique. L'acide hypoazoteux est peu stable, et se détruit peu à peu en donnant de l'eau et du protoxyde d'azote.

$$2AzOH = H^2O + Az^2O.$$

152. **Acide et anhydride azoteux**. — L'azotate de potassium AzO^3K chauffé au rouge dégage de l'oxygène et laisse un sel qui est l'azotite AzO^2K. On n'arrive pas à retirer l'acide azoteux AzO^2H des azotites, car cet acide azoteux est très peu stable et est décomposé quand on traite les azotites par un acide.

On obtient l'anhydride azoteux en décomposant par l'eau à 0° du peroxyde d'azote ou vapeur nitreuse; il se forme en même temps de l'acide azotique :

$$\underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{2Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} + \underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3}$$

L'anhydride azoteux est un liquide bleu, peu stable, que l'eau décompose à la température ordinaire en acide azotique et bioxyde d'azote :

$$\underset{\text{Anhydride azoteux.}}{3Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} = \underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{4AzO}$$

Traité par les alcalis concentrés, il donne des azotites.

153. **Peroxyde d'azote** (*vapeur nitreuse*, *vapeurs rouges*, *acide hypoazotique*, *hypoazotide*). — Le peroxyde d'azote Az^2O^4 constitue les vapeurs rouges qui se produisent par la combinaison de l'oxygène et du bioxyde d'azote. On peut l'obtenir à l'état solide en faisant passer 2 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène, l'un et l'autre bien desséchés, dans un tube rempli de fragments de porcelaine pour faciliter le mélange, et recevant le produit dans un ballon fortement refroidi.

Il est alors en prismes qui fondent à 9° au-dessous de zéro, en un liquide incolore, devenant jaune verdâtre à 0°, se fonçant de plus en plus à mesure que la température augmente, et se réduisant à 22° en une vapeur d'un brun rouge.

Le peroxyde d'azote se produit également par la calcination de l'azotate de plomb, qui se détruit en donnant de l'oxygène, de l'oxyde de plomb et du peroxyde d'azote :

$$\underset{\text{Azotate de plomb.}}{(AzO^3)^2Pb} = \underset{\text{Oxyde de plomb.}}{PbO} + \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{O}$$

154. La densité du peroxyde d'azote varie avec la température; à 150°, elle conduit à la formule AzO^2, tandis qu'à 20° elle mène à la formule Az^2O^4 (Wanklyn et Playfair). Nous adoptons cette dernière formule, qui rend mieux compte des réactions du peroxyde d'azote.

On doit en effet le considérer comme un anhydride mixte d'acide azoteux et d'acide azotique, car il fournit un azotate et un azotite par l'action des alcalis :

$$\underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4} + \underset{\text{Potasse.}}{2KHO} = \underset{\text{Azotate de potassium.}}{AzO^3K} + \underset{\text{Azotite de potassium.}}{AzO^2K} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Traité par l'eau à 0°, le peroxyde d'azote donne, comme nous l'avons dit plus haut, de l'acide azotique et de l'anhydride azoteux :

$$\underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{2Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} + \underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3}$$

et comme l'anhydride azoteux, peu stable, est détruit lui-même par un excès d'eau en acide azotique et bioxyde d'azote :

$$\underset{\text{Anhydride azoteux.}}{3Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} + \underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{4AzO}$$

il s'ensuit que la décomposition finale du peroxyde d'azote par une quantité suffisante d'eau fournit de l'acide azotique et du bioxyde d'azote; c'est une des réactions que l'on utilise dans la préparation de l'acide sulfurique :

$$\underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{3Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{4AzO^3H} + \underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{2AzO}$$

Le peroxyde d'azote se dissout dans l'acide azotique ordinaire en le colorant en bleu, en vert, puis en jaune brun.

Il agit énergiquement sur les tissus animaux et les détruit rapidement. L'inspiration des vapeurs nitreuses produit une vive inflammation des voies aériennes et du parenchyme pulmonaire, souvent suivie d'une mort rapide. On connaît plusieurs cas de mort arrivée peu d'heures après l'inspiration des vapeurs nitreuses.

155. **Anhydride azotique** Az^2O^5. — Il a été découvert par M. Deville, qui l'obtint en traitant l'azotate d'argent par le chlore sec :

$$\underset{\text{Azotate d'argent.}}{2AzO^3Ag} + \underset{\text{Chlore.}}{2Cl} = \underset{\text{Anhydride azotique.}}{Az^2O^5} + \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{2AgCl} + \underset{\text{Oxygène.}}{O}$$

L'anhydride azotique est un corps cristallisé, peu stable, que l'eau convertit en acide azotique :

$$\underset{\text{Anhydride azotique.}}{Az^2O^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H}$$

156. **Acide azotique.** — L'acide azotique AzO^3H a été mentionné pour la première fois au IX^e^ siècle par l'alchimiste arabe Geber, qui lui donna le nom d'*eau-forte*. Mais c'est en 1884 seulement que Cavendish le considéra comme un composé oxygéné de l'azote, et en 1816 que Gay-Lussac détermina sa composition.

L'acide azotique ne se rencontre dans la nature à l'état libre qu'en petite quantité. Il s'y trouve surtout à l'état d'azotate. Les azotates se produisent dans une foule de circonstances; cette production constitue le phénomène de la *nitrification*, dont nous parlerons en traitant de l'azotate de potassium.

Cavendish a réalisé le premier la synthèse de l'acide azotique en faisant passer une série d'étincelles électriques dans un mélange de 7 volumes d'oxygène et de 3 volumes d'azote, en présence d'eau de chaux; au bout de quelque temps, les gaz ont disparu et la liqueur renferme de l'azotate de calcium.

La présence d'une base n'est pas nécessaire; l'acide azotique se produit aussi par l'action d'une série d'étincelles électriques sur un mélange d'azote et d'oxygène humides. La chaleur seule peut amener le même phénomène; suivant Davy, l'azote et l'oxygène se combinent en présence d'une spirale de platine maintenue au rouge au moyen de la pile. Il se forme aussi une petite quantité d'acide azotique dans l'électrolyse de l'eau aérée.

Cette production d'acide azotique sous l'influence des courants électriques explique la présence de l'acide azotique dans l'air et dans l'eau de pluie.

L'union directe de l'oxygène et de l'azote a encore lieu pendant les combustions lentes ou vives, et par l'oxydation de l'ammoniaque. C'est cette oxydation de l'ammoniaque qui est la principale cause de la nitrification ou production des azotates. (Voir *Azotate de potassium*.)

157. On prépare l'acide azotique dans les laboratoires en décomposant l'azotate de potassium par l'acide sulfurique; l'opération se fait dans une cornue de verre dont le col est introduit dans un ballon; on doit éviter l'emploi des bouchons de liège et de caoutchouc, qui seraient attaqués par l'acide azotique.

On fait réagir parties égales d'acide sulfurique et d'azotate, ce qui correspond aux proportions données par l'équation suivante :

SO^4H^2	+	AzO^3K	=	AzO^3H	+	SO^4KH
Acide sulfurique.		Azotate de potassium.		Acide azotique.		Sulfate acide de potassium.

Il semble que l'on pourrait employer une proportion moitié moindre d'acide sulfurique, de manière à obtenir du sulfate neutre de potassium, d'après l'équation :

SO^4H^2	+	$2AzO^3K$	=	$2AzO^3H$	+	SO^4K^2
Acide sulfurique.		Azotate de potassium.		Acide sulfurique.		Sulfate neutre de potassium.

Mais, pour que la réaction soit complète dans ce sens, on est obligé de chauffer à une température plus élevée, à laquelle une portion de l'acide azotique se décompose en donnant du peroxyde d'azote, de l'oxygène et de l'eau.

Dans l'industrie, on remplace l'azotate de potassium par l'azotate de sodium. L'opération (fig. 30) se fait dans de grands cylindres en fonte, mastiqués et couchés dans des fourneaux, munis à une extrémité d'une porte par où l'on charge l'azotate de sodium et d'une ouverture destinée à introduire l'acide sulfurique, et dont l'autre extrémité est en communication avec une série de bonbonnes de grès qui servent de récipients.

L'acide azotique se rend dans les récipients, tandis qu'il reste dans les cylindres du sulfate acide de sodium.

L'acide du commerce, provenant d'un acide sulfurique impur et d'un azotate mélangé de matières étrangères, renferme un peu d'acide chlorhydrique et de vapeur nitreuse. On le purifie en le distillant sur un peu d'azotate de plomb, qui retient l'acide chlorhydrique, et rejetant les premières portions du produit distillé, dans lesquelles se trouvent les vapeurs ni-

treuses. On se procure ainsi l'acide azotique pur des laboratoires, qui renferme un peu d'eau; on le prive de cette dernière en le distillant avec son volume d'acide sulfurique, puis on dirige dans le liquide distillé un courant de gaz carbonique, qui entraîne toute trace de vapeur nitreuse.

158. L'acide azotique pur, sans mélange d'eau, renferme AzO^3H. Il est liquide, incolore, répandant à l'air d'abondantes fumées blanches, se décomposant lente-

Fig. 30. — Fabrication de l'acide azotique.

ment à la lumière en donnant de l'eau, de l'oxygène et de la vapeur nitreuse, qui, se dissolvant dans l'acide, le colore en jaune.

Pendant la distillation de l'acide azotique pur, il s'en décompose toujours de petites quantités.

Il bout à 86°, et sa densité est de 1,52 à 20°; il marque alors 48°,5 à l'aréomètre de Baumé et constitue l'acide azotique fumant.

L'acide azotique fumant du commerce, d'une densité de 1,52, est ce même acide concentré, mais chargé de peroxyde d'azote et préparé directement par la distillation de l'acide sulfurique avec un excès d'azotate de sodium; une décomposition partielle de l'acide a

lieu, comme nous le disions plus haut, et amène la formation de peroxyde d'azote. L'acide fumant est un réactif très énergique et sert à l'obtention de la poudre-coton et de la nitroglycérine.

L'acide azotique AzO^3H se dissout dans l'eau, en donnant un hydrate qui renferme, pour 100, 30 parties d'eau, bout à 123° et possède une densité de 1,42 (43° de l'aréomètre de Baumé).

Comme il représente de l'anhydride azotique plus 4 molécules d'eau $Az^2O^5 + 4H^2O$, on l'appelle souvent *acide azotique quadrihydraté.*

L'acide azotique ordinaire du commerce est plus aqueux; sa densité est seulement de 1,33 à 1,38 (36° Baumé). Quand on le soumet à la distillation, il passe d'abord de l'eau, puis, à la température de 123°, l'acide qui passe est l'hydrate à 30 p. 100 d'eau. Si l'on distille, au contraire, un acide renfermant moins de 30 pour 100 d'eau, il passe d'abord un acide plus concentré, puis à 123° c'est l'hydrate à 30 pour 100 d'eau qui se rend dans le récipient.

159. L'acide azotique est un agent puissant d'oxydation. Il transforme l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'étain, l'antimoine, en acides iodique, sulfurique, phosphorique, arsénique, stannique, antimonique. Un charbon incandescent, plongé dans l'acide azotique concentré, continue d'y brûler, en s'oxydant aux dépens de l'oxygène de l'acide.

L'acide azotique concentré n'attaque pas l'étain; mais la réaction a lieu immédiatement, si on l'étend d'eau. Inversement, le cuivre, le mercure, l'argent se dissolvent rapidement dans l'acide azotique concentré, mais non dans l'acide présentant une densité inférieure à 1,42, à moins qu'il ne renferme du peroxyde d'azote. Avec le fer, on observe un phénomène singulier : le

fer se dissout facilement dans l'acide très étendu, mais il n'est pas attaqué par l'acide fumant, de plus, si, après avoir plongé du fer dans l'acide fumant, on le place dans l'acide ordinaire, il ne se dissout pas, il est devenu *passif*. Pour déterminer alors l'attaque du fer passif par l'acide étendu, il suffit de toucher le métal avec un fil de cuivre, de platine ou d'argent; instantanément, il décompose l'acide azotique en donnant de l'azotate de fer avec dégagement de vapeurs nitreuses.

L'acide azotique exerce une action énergique sur les matières organiques et décolore l'indigo; il forme des taches jaunes sur les tissus animaux ou végétaux, qu'il détruit promptement.

160. *Eau régale.* — Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique dégage du chlore, suivant l'équation :

$$\underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4HCl} = \underset{\text{Chlore.}}{2Cl^2} + \underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

Mais cette décomposition est limitée et ne se produit qu'en présence des métaux capables d'absorber le chlore; alors la réaction est vive. Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique est le seul qui dissolve l'or, le *roi des métaux*, en le transformant en chlorure; de là son nom d'*eau régale*.

161. *Usages de l'acide azotique.* — Il se consomme annuellement en France 6 millions de kilogrammes d'acide azotique, employé sous le nom d'*eau-forte* à décaper le laiton, le bronze, à graver l'acier et le cuivre, à préparer l'acide picrique, les picrates, l'azotate d'argent, le fulminate de mercure, l'acide oxalique, l'acide sulfurique, etc.

162. *Action sur l'organisme.* — L'acide azotique

étendu détermine sur la peau et les muqueuses des taches jaunes, suivies de la mortification des tissus. Concentré, il les désorganise immédiatement.

Ingéré dans le tube digestif, il amène, comme tous les poisons corrosifs, de violentes douleurs à l'épigastre, des vomissements acides mêlés de sang, des évacuations alvines quelquefois remplacées par la constipation, de la dyspnée. La voix est éteinte, le pouls petit, fréquent, irrégulier, et la mort arrive le plus souvent dans les vingt-quatre heures. A l'autopsie, on trouve l'épithélium recouvert d'une croûte orangée et parsemée de taches noirâtres : l'estomac renferme un liquide jaune, visqueux.

163. Recherche de l'acide azotique. — Pour retirer l'acide azotique des organes, on divise ceux-ci en morceaux, on les recouvre d'eau, et l'on sature par un léger excès de marbre blanc (carbonate de calcium). On dessèche le mélange à la température du bain-marie, et on l'épuise par 3 fois son poids d'alcool bouillant, d'une densité de 90°. Cette solution, qui renferme l'azotate de calcium, est évaporée à siccité après filtration, et le résidu repris par l'eau distillée. On filtre de nouveau, et l'on possède ainsi, en solution aqueuse, à l'état d'azotate de calcium, tout l'acide azotique des matières suspectes.

On évapore de nouveau au bain-marie, et sur le résidu déliquescent on fait les essais suivants, destinés à démontrer la présence d'un azotate.

Une certaine quantité de ce résidu est introduite dans un petit tube, mêlée avec de la limaille de cuivre et additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique. Ce dernier décompose l'azotate et met en liberté de l'acide azotique qui, au contact de la limaille de cuivre, donne du bioxyde d'azote se convertissant à l'air en

vapeur de peroxyde d'azote, reconnaissable à sa couleur et à son odeur. En outre, en fermant le tube avec un bouchon traversé par un petit tube de dégagement, on peut diriger les gaz dans une solution de sulfate ferreux, que la vapeur nitreuse colore en brun.

Sur une autre portion du résidu, on verse de l'acide sulfurique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique; s'il y a un azotate, il se forme de l'eau régale, qu'on reconnaît à ce qu'une mince lame d'or y est rapidement attaquée.

L'addition de petites quantités d'acide azotique à une bouillie formée par de l'acide sulfurique et du sulfate ferreux pulvérisé détermine une coloration violette. Cette réaction est très sensible.

Si l'on possède assez de matière, on peut la distiller avec l'acide sulfurique et constater que la liqueur possède les propriétés de l'acide azotique, de colorer en jaune l'épiderme, la laine, la soie, etc.

Enfin les azotates projetés sur des charbons ardents se décomposent avec déflagration; ils ne partagent cette propriété qu'avec les chlorates.

CHAPITRE IX

PHOSPHORE ET DÉRIVÉS

Phosphore : Extraction, propriétés. — Phosphore rouge. — Usages du phosphore. — Action du phosphore sur l'organisme. — Recherche du phosphore. — Hydrogène phosphoré. — Acide hypophosphoreux. — Acide phosphoreux. — Acide phosphorique. — Anhydride phosphorique. — Chlorures de phosphore.

PHOSPHORE

164. *Extraction.* — Découvert en 1669 par l'alchimiste Brandd, de Hambourg, qui l'extrayait de l'urine, le phosphore se retire des os par un procédé dû à Scheele et perfectionné par B. Pelletier. Le phosphore ne se trouve pas à l'état de liberté, à cause de sa puissante affinité pour l'oxygène ; on le rencontre combiné avec l'oxygène et avec les métaux constituant les phosphates. Les os sont formés de phosphate de calcium et de matière organique ; à l'état frais, ils renferment 30 p. 100 de matières organiques et 70 p. 100 de matières minérales (phosphate et carbonate).

Pour en extraire le phosphore, on commence par calciner les os, afin de détruire la matière organique, puis on les pulvérise ; la cendre des os est formée de 10 p. 100 de carbonate de calcium et de 83 à 84 p. 100 de phosphate de calcium ; ces deux sels sont insolubles.

Ce phosphate de calcium est le phosphate neutre, ordinairement appelé tribasique. L'acide phosphorique PhO^4H^3 étant un acide tribasique, et l'atome du métal calcium remplaçant 2 atomes d'hydrogène des acides, il faut que 3 atomes de calcium se substituent aux 6 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'acide phosphorique pour constituer le phosphate neutre de calcium; celui-ci est donc représenté par la formule $(PhO^4)^2Ca^3$.

On traite à froid la cendre d'os par l'acide sulfurique étendu; le carbonate de chaux CO^3Ca est transformé en sulfate de chaux ou sulfate de calcium avec mise en liberté de gaz carbonique, tandis que le phosphate neutre $(PhO^4)^2Ca^3$ est en partie décomposé, fournissant du sulfate de calcium et du phosphate acide de calcium.

$(PhO^4)^2Ca^3$	+	$2SO^4H^2$	=	$2(SO^4Ca)$	+	$(PhO^4)^2H^4Ca$
Phosphate tribasique.		Acide sulfurique.		Sulfate de calcium.		Phosphate acide de calcium.

Le sulfate de calcium est insoluble, tandis que le phosphate acide se dissout dans l'eau; on décante la solution, on la concentre jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on mélange le résidu de phosphate acide de calcium avec 1/4 de son poids de charbon en poudre. On dessèche le tout et on l'introduit dans des cornues en grès, que l'on chauffe au rouge. Le col des cornues s'engage dans un récipient en cuivre contenant de l'eau, où se condense le phosphore (fig. 31).

Dans cette partie de l'opération, le phosphate acide de calcium perd d'abord de l'eau et se convertit en métaphosphate de calcium (voyez, plus loin, *Acide métaphosphorique*) :

$$\underset{\text{Phosphate acide de calcium.}}{(PhO^4H^2)^2Ca} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Métaphosphate de calcium.}}{Ph^2O^6Ca}$$

Ce métaphosphate est ensuite décomposé par le charbon, qui s'empare d'une partie de l'oxygène pour

Fig. 31. — Préparation du phosphore.

donner de l'oxyde de carbone CO, tandis qu'il reste du phosphate neutre de même composition que celui des os, et qui n'est pas décomposé par le charbon :

$$\underset{\text{Métaphosphate de calcium.}}{3Ph^2O^6Ca} + \underset{\text{Charbon.}}{10C} = \underset{\text{Phosphate neutre de calcium.}}{(PhO^4)^2Ca^3} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{10CO} + \underset{\text{Phosphore.}}{Ph^4}$$

Le phosphore ainsi obtenu est mélangé de matières étrangères ; on le purifie en mettant à profit sa propriété de fondre à 44° ; on le filtre sur du noir animal dans des caisses pleines d'eau dont la température est maintenue à 60° et dont le fond est garni d'une peau de chamois que le phosphore traverse après avoir passé sur du noir animal.

Pour lui donner la forme de cylindres longs et minces, on le fond sous l'eau tiède et on l'aspire dans des tubes de verre avec une poire de caoutchouc ; quand le

tube est plein, on le bouche avec le doigt et on le plonge dans l'eau froide, où le phosphore se solidifie promptement.

165. *Propriétés.* — Le phosphore pur est incolore ou jaune paille, transparent, mou comme de la cire, mais devenant cassant à 0°. Par voie de fusion et de refroidissement lent, ou par solution dans le sulfure de carbone, il cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux. Le phosphore transparent, tel que le fournit la fusion suivie d'un refroidissement rapide, n'est pas cristallisé; mais, conservé sous l'eau, il se recouvre au bout de quelque temps d'une couche blanche, opaque, formée de petits cristaux. Sa densité est de 1,82 à 1,84. Il fond à 44° et bout à 290°.

La densité de la vapeur prise à 300° ou à 1000° est constante; elle est de 4,3 : ce qui donne 124 pour le poids de sa molécule rapportée à 2 volumes. Les données chimiques et la chaleur spécifique s'accordent pour lui assigner le poids atomique 31. Il en résulte que le phosphore, différant en cela des éléments que nous avons étudiés jusqu'à présent, renferme 4 atomes dans sa molécule, et que, par suite, l'atome ne correspond qu'à un demi-volume de vapeur. Le symbole du phosphore est Ph, représentant l'atome, 31, et la molécule est Ph^4.

Le phosphore est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool; il se dissout dans l'éther, les essences, les huiles grasses, la benzine, le pétrole, et surtout le sulfure de carbone.

A la température ordinaire, il émet constamment des vapeurs qui luisent dans l'obscurité; si l'on fait bouillir de l'eau sur du phosphore, les vapeurs aqueuses entraînent assez de phosphore pour acquérir la propriété de luire elles-même dans l'obscurité; sur cette pro-

priété, on a basé un procédé de recherche du phosphore. (Voyez § 175.)

Ce phénomène de la phosphorescence est dû à une oxydation lente; on a cru longtemps que le phosphore répand des vapeurs lumineuses dans l'azote, dans l'hydrogène et même dans le vide barométrique; mais de nouvelles expériences ont montré qu'on avait opéré en présence d'une petite quantité d'oxygène. Cependant, à une température inférieure à 45°, le phosphore ne luit pas dans l'oxygène pur, sous la pression ordinaire; il présente de nouveau le phénomène de la phosphorescence, si l'on raréfie l'oxygène, soit au moyen de la pompe pneumatique, soit en le mélangeant de gaz carbonique. Certains corps volatils empêchent la phosphorescence : tels sont les vapeurs d'essence de térébenthine, de sulfure de carbone, d'éther, le gaz éthylène, le gaz sulfureux.

166. A l'air libre, le phosphore s'oxyde donc en répandant des vapeurs lumineuses. Avec une petite quantité de ce métalloïde, il y a combustion lente et production, en présence de l'humidité, d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. Mais quand on abandonne à l'air plusieurs bâtons de phosphore présentant une large surface d'oxydation, la chaleur dégagée par l'oxydation est suffisante pour enflammer toute la masse. Le phosphore est en effet très inflammable; il prend feu à une température peu élevée ou par un léger frottement; aussi ne doit-on le manier que sous l'eau. Les brûlures qu'il détermine sont très dangereuses et amènent fréquemment la mort, le produit de sa combustion, l'acide phosphorique, étant lui-même un poison caustique très énergique qui reste dans les plaies dues à la brûlure elle-même.

Le phosphore exposé à l'air dans un état de grande

division prend feu spontanément. Ainsi, en abandonnant à l'évaporation une solution de phosphore dans le sulfure de carbone, le métalloïde s'enflamme dès que le sulfure de carbone est entièrement évaporé.

167. L'avidité du phosphore pour l'oxygène en fait un agent réducteur énergique. Il réduit les sels d'or, de platine, de mercure et de cuivre. Quand on plonge un bâton de phosphore dans une solution de sulfate de cuivre, la liqueur se décolore, et le phosphore se recouvre de cuivre métallique.

168. Le phosphore se combine directement au chlore, au brome, à l'iode avec production de lumière et vif dégagement de chaleur. L'acide azotique l'oxyde avec énergie en le convertissant en acide phosphorique.

Un mélange de phosphore et de corps riches en oxygène, comme le chlorate de potassium, l'oxyde de plomb, le salpêtre, s'enflamme et détone par le choc. Des mélanges analogues servent à enduire l'extrémité des allumettes.

Une solution bouillante de soude convertit le phosphore en hypophosphite de sodium et hydrogène phosphoré :

Ph^4	+	$3NaOH$	+	$3H^2O$	=	$3PhO^2H^2Na$	+	PhH^3
Phosphore.		Soude.		Eau.		Hypophosphite de sodium.		Hydrogène phosphoré.

169. *Phosphore rouge.* — Exposé à la lumière, le phosphore finit par se recouvrir d'une couche rouge qu'on a longtemps considérée comme un oxyde du phosphore, mais qui n'en est qu'une modification allotropique, comme l'a démontré M. Schrœtter. Suivant ce chimiste, on peut convertir le phosphore blanc en phosphore rouge, en le maintenant pendant plusieurs jours à l'abri du contact de l'air, à une température de 230 à 250°.

L'appareil (fig. 32) se compose d'une chaudière hermétiquement fermée, placée dans un bain de sable qui lui-même est entouré par un bain d'alliage; on maintient celui-ci à une température constante de 230° à 250°. La partie supérieure de la chaudière est munie d'un tube pour le dégagement des gaz, plongeant dans un verre plein de mercure destiné à empêcher la ren-

Fig. 32. — Fabrication du phosphore rouge.

trée de l'air dans l'appareil; ce tube est muni d'un robinet que l'on ferme dès qu'il ne se dégage plus de gaz, afin que le mercure ne puisse remonter dans le tube.

On chauffe pendant huit à dix jours, on laisse refroidir l'appareil, et l'on détache, à l'aide du ciseau et du marteau, la masse dure du phosphore rouge que renferme la chaudière. On broie le phosphore rouge sous l'eau, et on le fait bouillir avec de la soude pour convertir en hypophosphite et en hydrogène phosphoré la petite quantité de phosphore ordinaire qui n'a pas été convertie en phosphore rouge.

170. Le phosphore rouge est appelé aussi *phosphore amorphe*, parce qu'on a cru longtemps qu'il était incristallisable. Néanmoins, on peut l'obtenir en cristaux grisâtres isomorphes avec ceux de l'arsenic en le chauffant à 500° dans un tube scellé à la lampe dont la partie supérieure est à la température de 447° (Hittorff). La densité des cristaux est de 2,14. Mais, ordinairement, il se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, sans éclat, d'un rouge foncé, d'une densité de 1,96. Il est insoluble dans le sulfure de carbone et les autres dissolvants du phosphore ordinaire; il est inoxydable à l'air, ne luit pas dans l'obscurité et n'est pas attaqué par les solutions alcalines bouillantes. Chauffé à l'air, il ne s'enflamme qu'à 260°; à l'abri de l'air, il fond partiellement à 260° et se transforme à 447° en phosphore ordinaire. Enfin, tandis que ce dernier est un poison énergique, le phosphore rouge est sans action sur l'organisme. Avec le chlore, le brome, l'iode, l'acide azotique, etc., il donne les mêmes produits que le phosphore ordinaire, mais la réaction ne s'accompagne pas de production de lumière et de chaleur.

Les deux modifications du phosphore constituent un des exemples les plus curieux d'allotropie; si l'on compare leurs propriétés, on voit qu'ils paraissent deux corps simples différents dont la nature n'est démontrée que par l'identité des dérivés qu'ils fournissent :

Phosphore ordinaire.	Phosphore rouge.
Cristallisable.	Amorphe ou difficilement cristallisable.
Incolore.	Rouge.
Densité : 1,82 à 1,84.	Densité : 2,14.
Très soluble dans le sulfure de carbone; soluble dans les huiles essentielles et les huiles grasses.	Insoluble.

Phosphore ordinaire.	Phosphore rouge.
Oxydable à l'air, phosphorescent.	Non phosphorescent.
Odeur particulière.	Inodore.
Inflammable à 60°.	Inflammable au-dessus de 260°.
Attaquable par les solutions alcalines bouillantes.	Inattaquable par les solutions alcalines bouillantes.
Délétère.	Non délétère.

171. *Usages du phosphore.* — Le phosphore est surtout employé pour la fabrication des allumettes dites allumettes chimiques, industrie qui en consomme en France seulement plus de 36 000 kilogrammes par an.

Les bois des allumettes sont d'abord imprégnés, à leur extrémité, de soufre, de cire, d'acide stéarique ou de paraffine pour les rendre plus combustibles, puis recouverts d'une pâte faite avec de la colle forte, du phosphore, du minium et du salpêtre; ces deux derniers corps, riches en oxygène, facilitent l'inflammation du phosphore par le frottement. La pâte est colorée en rouge par le minium, ou en bleu par le bleu de Prusse.

Les allumettes chimiques présentent de nombreux inconvénients, au point de vue de la sécurité publique. Leur fabrication constitue une industrie très malsaine et développe chez les ouvriers des intoxications graves, dont nous parlons plus loin. La facile inflammabilité des pâtes au phosphore ordinaire est une cause fréquente d'incendie; enfin il se trouve aux mains de tout le monde un poison des plus actifs, et depuis vingt ans les crimes commis au moyen du phosphore se sont multipliés d'une façon effrayante.

Aujourd'hui que la découverte du phosphore rouge permet d'obvier à tous ces dangers, il est donc à désirer

que la loi interdise d'une manière absolue l'emploi des allumettes au phosphore ordinaire.

Les allumettes au phosphore rouge n'amènent pas d'accidents chez les ouvriers qui les fabriquent; elles ne sont pas toxiques, et enfin, grâce à leur mode d'inflammation, elles présentent moins de chances d'incendie. En effet, ces allumettes ne portent qu'une pâte combustible formée de sulfure d'antimoine et de chlorate de potassium, et s'enflamment seulement quand on les frotte sur une surface recouverte d'un mélange de phosphore amorphe, de sulfure d'antimoine et de sulfure de fer, ce dernier, grossièrement pulvérisé, jouant le rôle d'un corps rugueux.

Le phosphore entre dans la composition des pâtes destinées à faire périr les rats. En médecine, il est à peu près inusité.

172. *Action du phosphore sur l'économie* [1]. — Le phosphore agit vivement sur l'organisme, amenant des accidents différents, suivant que l'intoxication est lente, occasionnée par l'absorption de vapeurs diluées dans l'air, ou qu'il est introduit en nature dans les voies digestives.

L'intoxication lente s'observe chez les ouvriers qui fabriquent les allumettes; elle ne frappe pas ceux qui préparent le phosphore lui-même, car alors le métalloïde est toujours travaillé sous l'eau et ne se trouve pas dans cet état de division extrême, favorable à l'émission de vapeurs constantes.

1. Ce que nous rapportons de l'action des poisons minéraux sur l'organisme est emprunté à l'excellent livre de Tardieu, *Études médico-légales sur les empoisonnements*, que l'on pourra consulter pour plus de détails. Nous avons fait également divers emprunts à la partie de ce livre qui a trait à la recherche des poisons, et qui est due à M. Roussin.

Les premiers effets que ressentent les ouvriers qui commencent à travailler à la fabrication des allumettes chimiques consistent en perte d'appétit, en maux d'estomac et d'intestin ; puis surviennent des douleurs de tête, de la toux, de l'oppression. L'habitude fait ordinairement disparaître ces premiers accidents ; néanmoins on constate chez les individus intoxiqués une altération grave de la santé. Le teint est jaune ; les yeux sont cerclés de noir, les digestions laborieuses. L'accident le plus grave, qui tantôt met plusieurs années à se déclarer, tantôt apparaît quatre ou cinq mois après l'entrée de l'ouvrier dans l'atelier, est une nécrose des os maxillaires supérieur et inférieur. Cette nécrose intéresse profondément la parties atteintes, et l'on est souvent obligé d'avoir recours à l'ablation des os malades.

Grâce à des précautions hygiéniques, à une meilleure ventilation des ateliers, les accidents d'intoxication sont moins nombreux qu'au début de l'industrie des allumettes phosphoriques, mais ils sont encore trop fréquents. Le seul remède efficace est trouvé, la substitution du phosphore rouge au phosphore ordinaire.

L'empoisonnement aigu par le phosphore a été fréquemment observé ; il a lieu généralement par l'introduction dans les voies digestives de la pâte dont sont imprégnées les allumettes.

Au moment de l'ingestion du phosphore, il n'y a pas de douleurs dans la bouche et l'œsophage ; les symptômes n'apparaissent qu'une heure après l'ingestion, et peuvent même ne se montrer qu'après douze ou dix-huit heures. L'empoisonnement offre trois formes distinctes, tantôt isolées, tantôt se succédant pendant le cours de la maladie.

La plupart du temps, les malades ont des douleurs à

la gorge, du gonflement de la langue, des nausées ou des vomissements, des coliques, de la diarrhée. Ces symptômes s'amendent au bout de vingt-quatre à trente-six heures, et la guérison paraît prochaine, puis les vomissements reviennent, l'ictère apparaît; il y a rétention d'urine, et l'urine retirée par la sonde est albumineuse, puis l'individu succombe plusieurs jours après l'empoisonnement.

D'autres fois, on constate, outre l'ictère et les nausées, des troubles variés de la sensibilité, une prostration extrême, et vers le cinquième jour un délire aigu, accompagné de cris et de soubresauts des membres; puis arrivent le coma et la mort : c'est la forme nerveuse. Enfin, plus rarement, il y a des hémorrhagies multiples, qui finissent par amener la mort, souvent après un temps très long; on a vu des individus succomber cinq mois et même huit mois après l'ingestion du phosphore.

173. A l'autopsie, tantôt il n'y a aucune lésion apparente dans le tube digestif, tantôt, ce qui est le cas le plus fréquent, il n'y a ni rougeur ni ulcération, mais des taches ecchymotiques qu'on retrouve dans le péritoine, les plèvres, le péricarde. Une altération constante, due à l'empoisonnement par le phosphore, est la dégénérescence graisseuse du foie, du rein, du cœur et des muscles en général. Cette dégénérescence est excessivement rapide; on l'observe dans tous les organes, alors même que l'individu a succombé quarante-huit heures après l'intoxication.

Des accidents observés sur le vivant, des désordres révélés par l'autopsie, il résulte que le phosphore n'est pas un poison irritant, comme on le croyait primitivement, mais qu'il agit d'une manière générale sur l'organisme. Les expériences de MM. Ranvier et Fritz

prouvent que le phosphore n'amène pas d'inflammation; en plaçant des fragments de phosphore sous la peau des lapins ou des grenouilles, ces savants ont constaté qu'il n'y a aucun signe d'inflammation dans la plaie, et que l'animal meurt au bout de plusieurs jours, par suite de l'absorption lente du phosphore.

174. Jusqu'à ces derniers temps, on ne connaissait pas de contre-poison du phosphore. M. Letheby, le premier, annonça que dans diverses fabriques d'allumettes chimiques, en Angleterre, les ouvriers se préservent de l'action délétère du phosphore en portant sur la poitrine une petite fiole débouchée, remplie d'essence de térébenthine. Puis le docteur Audant ayant publié une observation dans laquelle un individu avait survécu à l'ingestion d'une forte dose de phosphore, suivie de l'absorption d'un verre d'essence de térébenthine, M. Personne entreprit une série d'expériences sur les chiens.

Tous les animaux qui prirent 30 centigrammes de phosphore succombèrent rapidement; sur cinq chiens auxquels on administra en outre 10 grammes d'essence de térébenthine, un seul mourut. Quoique ces expériences ne soient pas assez nombreuses pour être concluantes, et qu'elles aient été contredites, elles ne méritent pas moins d'être prises en considération.

M. Personne, pour expliquer l'action de l'essence de térébenthine, admet que le phosphore agit comme poison, en privant le sang de son oxygène et empêchant l'hématose. Quand la dose de poison est considérable, la mort arrive rapidement par asphyxie; quand elle est faible, la mort arrive lentement par suite de la dégénérescence graisseuse, résultat du défaut d'hématose. Ainsi qu'on l'a dit plus haut, l'essence de térébenthine empêche l'oxydation du phosphore; entrant avec lui

dans la circulation, elle enlève au phosphore la propriété de s'oxyder aux dépens de l'oxygène du sang; et le phosphore peut être éliminé par l'urine sans avoir causé de désordres dans l'organisme.

Cette théorie ingénieuse est appuyée par ce fait que le phosphore ne s'oxyde pas à l'air en présence d'essence de térébenthine, et que le phosphore rouge, qui n'est pas oxydable, n'est pas délétère.

175. Recherche du phosphore. — On ne peut reconnaître le phosphore que peu de temps après l'empoisonnement, car, au contact de l'air, il s'oxyde et se transforme en acide phosphorique.

On met à profit, pour démontrer sa présence, sa propriété d'être entraîné par les vapeurs d'eau, qui possèdent alors la faculté de luire dans l'obscurité.

On introduit les matières suspectes ou les organes coupés en morceaux dans un ballon; on y ajoute de l'eau distillée pour en faire une bouillie claire, et l'on y verse une petite quantité d'acide sulfurique pour neutraliser l'ammoniaque, qui empêche la phosphorescence. On met le ballon en communication avec un serpentin de verre, entouré d'un manchon où circule de l'eau froide, et l'on chauffe le ballon au bain de sable, en ayant soin d'envelopper le fourneau pour que sa lumière ne rayonne pas sur le verre (fig. 33). On opère dans l'obscurité, et, à l'endroit du serpentin où se condense la vapeur d'eau, on aperçoit une vive lueur.

Ce procédé, dû à Mitscherlich, est tellement sensible, qu'une seule allumette mélangée avec 150 grammes d'eau donne une phosphorescence qui dure une demi-heure.

La vapeur d'eau condensée dans le flacon placé sous le serpentin renferme tout le phosphore, qui est quel-

quefois en quantité suffisante pour être isolé, et se présente alors sous la forme de gouttelettes très fines réunies au fond du flacon.

Si l'on agite ce flacon dans l'obscurité, toute la masse devient lumineuse.

Le procédé de Mitscherlich n'est pas applicable

Fig. 33. — Recherche du phosphore.

quand les matières suspectes renferment de l'alcool, de l'éther ou toute autre substance qui a la propriété d'empêcher la phosphorescence.

176. **Hydrogène phosphoré** PhH^3. — L'hydrogène phosphoré se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le phosphure de calcium, obtenu en dirigeant des vapeurs de phosphore sur de la chaux vive portée au rouge. On emploie un flacon à trois tubulures renfermant de l'acide chlorhydrique étendu de

deux fois son volume d'eau; un large tube permet d'introduire des fragments de phosphure de calcium, et le gaz qui se dégage est reçu sur l'eau (fig. 34).

Ce gaz se forme également par l'action de la chaleur

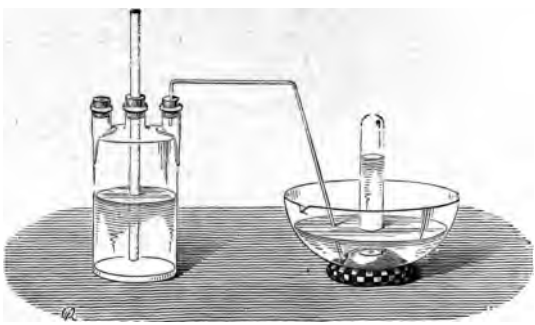


Fig. 34. — Préparation de l'hydrogène phosphoré.

sur l'acide phosphoreux et sur l'acide hypophosphoreux :

$$\underset{\text{Acide phosphoreux.}}{4PhO^3H^3} = \underset{\text{Hydrogène phosphoré.}}{PhH^3} + \underset{\text{Acide phosphorique.}}{3PhO^4H^3}$$

$$\underset{\text{Acide hypophosphoreux.}}{2PhO^2H^3} = \underset{\text{Hydrogène phosphoré.}}{PhH^3} + \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PhO^4H^3}$$

L'hydrogène phosphoré pur est gazeux, d'une densité de 1,84, d'une odeur fétide, insoluble dans l'eau; sa molécule (2 volumes) est représentée par la formule PhH^3, renfermant 1 atome (1/2 volume de vapeur) de phosphore et 3 atomes (3 volumes) d'hydrogène.

Lorsqu'on décompose le phosphure de calcium par l'eau, l'hydrogène phosphoré a la propriété de s'enflammer spontanément aussitôt qu'il arrive au contact

de l'air, en donnant des vapeurs blanches qui s'élèvent sous forme de couronne.

On peut aussi obtenir l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable en chauffant légèrement du phosphore avec de l'eau et de la chaux. On fait une pâte avec de la chaux éteinte, et on la façonne en petites boulettes au centre desquelles on place un fragment de phosphore. On introduit ces boulettes dans un petit ballon que l'on chauffe légèrement jusqu'à ce que le gaz hydrogène phosphoré commence à se dégager. On obtient plus facilement du gaz spontanément inflammable en décomposant par l'eau le phosphure de calcium.

Suivant M. P. Thenard, la propriété de s'enflammer à l'air que possède l'hydrogène phosphoré ainsi préparé est due à la présence d'un autre phosphure d'hydrogène Ph^2H^4, qu'on peut isoler en dirigeant l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable dans un tube fortement refroidi; le phosphure Ph^2H^4 s'y condense sous forme d'un liquide très instable, prenant feu spontanément et décomposable par l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène phosphoré, comme l'ammoniaque, se combine avec l'acide iodhydrique pour fournir un iodhydrate d'hydrogène phosphoré ou iodure de phosphonium PhH^4I, cristallisant en cubes magnifiques, et analogue à l'iodure d'ammonium ou iodhydrate d'ammoniaque AzH^4I.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

177. Les composés oxygénés du phosphore sont :

L'acide hypophosphoreux....	PhH^3O^2
— phosphoreux.....	PhH^3O^3
— phosphorique.....	PhH^3O^4

A ce dernier se rattachent des anhydrides, dont deux fonctionnent comme acides :

L'anhydride phosphorique....	Ph^2O^5
L'acide métaphosphorique....	$Ph^2O^6H^2$
L'acide pyrophosphorique....	$Ph^2O^7H^4$

Les trois premiers représentent de l'hydrogène phosphoré, plus 2, 3 ou 4 atomes d'oxygène. L'acide hypophosphoreux est monobasique, l'acide phosphoreux bibasique, l'acide phosphorique tribasique.

En étudiant l'acide sulfurique, nous avons dit que les acides pouvaient renfermer un ou plusieurs atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux; de là des acides monobasiques et polybasiques. Mais il ne s'ensuit pas que, dans une molécule acide, tous les atomes d'hydrogène soient remplaçables par des métaux. Cette propriété leur est imprimée par le caractère plus ou moins électro-négatif du radical, caractère qui dépend de la quantité d'oxygène contenue dans ce radical. Ainsi les trois acides dont nous parlons ont des basicités différentes, quoiqu'il y ait dans leurs molécules le même nombre d'atomes d'hydrogène. On peut les écrire de la façon suivante, en plaçant en dehors du radical les atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux :

PhH^2O^2,H	Acide	hypophosphoreux (monobasique).
$HhHO^3,H^2$	—	phosphoreux (bibasique).
PhO^4,H^3	—	phosphorique (tribasique).

178. **Acide hypophosphoreux** PhH^3O^2. — En faisant bouillir une solution de baryte avec du phosphore, on obtient de l'hypophosphite de baryum, que l'on traite ensuite par l'acide sulfurique. Il se précipite alors du sulfate de baryum, et la liqueur concentrée fournit

l'acide hypophosphoreux, liquide, sirupeux, très acide. La chaleur décompose l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique et hydrogène phosphoré. Ce corps est très avide d'oxygène et réduit les sels de mercure, d'argent et de cuivre en passant à l'état d'acide phosphorique.

Quand on ajoute de l'acide hypophosphoreux en excès à une solution de sulfate de cuivre et qu'on chauffe légèrement, il se précipite une poudre brune constituée par de l'hydrure cuivreux Cu^2H^2 (Wurtz).

179. **Acide phosphoreux** PhH^3O^3. — Le phosphore, en s'oxydant à l'air humide, donne un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. L'acide pur se produit dans la décomposition du trichlorure de phosphore par l'eau :

$PhCl^3$	+	$3H^2O$	=	PhH^3O^3	+	$3HCl$
Trichlorure de phosphore.		Eau.		Acide phosphoreux.		Acide chlorhydrique.

La solution fortement concentrée donne par le refroidissement de l'acide phosphoreux sous forme d'une masse cristallisée, très déliquescente. Chauffé fortement, cet acide se décompose comme l'acide hypophosphoreux. C'est également un réducteur énergique qui précipite de leurs solutions l'or, l'argent et le mercure. Mais il ne réduit pas les sels de cuivre, ce qui le distingue de l'acide hypophosphoreux. Il est bibasique; le phosphite neutre de sodium renferme $PhHO^3Na^2$.

180. **Acide phosphorique** PhO^4H^3. — On le prépare en oxydant le phosphore par l'acide azotique; on chauffe dans une cornue 1 partie de phosphore avec 15 parties environ d'acide azotique étendu, d'une densité de 1,2; on cohobe plusieurs fois le produit distillé,

puis on le concentre en le chauffant jusqu'à 180°. La solution, abandonnée sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique, fournit des prismes durs et transparents d'acide phosphorique.

L'action de l'eau sur le pentachlorure de phosphore fournit également de l'acide phosphorique :

$$\underset{\text{Pentachlorure de phosphore.}}{PhCl^5} + \underset{\text{Eau.}}{4H^2O} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PhO^4H^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3HCl}$$

La solution d'acide phosphorique ne coagule pas l'albumine; elle ne précipite ni le chlorure de baryum, ni l'azotate d'argent, ni le chlorure ferrique; mais, quand elle a été neutralisée par l'ammoniaque, elle donne un précipité blanc avec le chlorure de baryum, un précipité jaune avec l'azotate d'argent, et un précipité jaune clair avec le chlorure ferrique.

L'acide phosphorique soumis à l'action de la chaleur fournit deux anhydrides; à 213°, deux molécules d'acide phosphorique s'unissent avec élimination d'une molécule d'eau :

$$\underset{\text{Acide phosphorique.}}{2PhO^4H^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide pyrophosphorique.}}{Ph^2O^7H^4}$$

Au rouge, l'acide pyrophosphorique perd lui-même une molécule d'eau et se convertit en acide métaphosphorique $Ph^2O^4H^2$, qui représente deux molécules d'acide phosphorique, moins deux molécules d'eau. On n'arrive pas par l'action de la chaleur à enlever de l'eau à l'acide métaphosphorique et à obtenir l'anhydride phosphorique Ph^2O^5; celui-ci se forme par la combustion du phosphore dans l'air sec (voy. § 184).

181. PHOSPHATES. — L'acide phosphorique est tri-

basique; il fournit trois séries de sels; les formules des trois phosphates sodiques sont :

PhO^4H^2Na	Phosphate monosodique.
PhO^3HNa^2	— disodique.
PhO^4Na^3	— trisodique.

Les phosphates monométalliques sont tous solubles dans l'eau; quant aux phosphates di et trimétalliques, ils y sont insolubles, excepté les phosphates des métaux alcalins.

Tous les phosphates additionnés d'acide azotique et chauffés avec du molybdate d'ammoniaque donnent un précipité jaune de phospho-molybdate d'ammonium, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque. Cette réaction est très sensible et caractéristique.

182. Acide pyrophosphorique $Ph^2O^7H^4$. — Produit par l'action d'une température de 213° environ sur l'acide phosphorique, il est soluble dans l'eau. Abandonné dans le vide, il se prend en une masse cristallisée. Par l'ébullition avec l'eau, il repasse à l'état d'acide phosphorique. Il ne coagule pas l'albumine; neutralisé par l'ammoniaque, il précipite en *blanc* l'azotate d'argent, ce qui le différencie de l'acide phosphorique, dont les solutions neutralisées par l'ammoniaque précipitent l'azotate d'argent en *jaune*.

183. Acide métaphosphorique $Ph^2O^6H^2$. — Il se forme par l'action de la chaleur rouge sur l'acide phosphorique ordinaire, ou par l'addition d'une petite quantité d'eau froide à l'anhydride phosphorique Ph^2O^5. C'est une masse vitreuse, dont la solution coagule l'albumine et précipite, sans être neutralisée, l'azotate d'argent et le chlorure de baryum. Ces caractères le distinguent de l'acide phosphorique et de l'acide pyrophosphorique.

La composition de l'acide métaphosphorique est représentée par les rapports simples PhO^3H; mais, comme il dérive de l'acide pyrophosphorique $Ph^2O^7H^4$, par perte d'une molécule d'eau, et que l'on a décrit des métaphosphates doubles, nous lui attribuons la

Fig. 35. — Préparation de l'anhydride phosphorique.

formule $Ph^2O^6H^2$, ce qui en fait l'acide dimétaphosphorique.

Quand on chauffe à 250° les dimétaphosphates, ils se convertissent en sels de même composition centésimale, mais ne donnant pas de sels doubles; ces sels sont donc les vrais métaphosphates PhO^3R (R étant un métal monoatomique quelconque), métaphosphates auxquels correspond un acide métaphosphorique non isolé PhO^3H, analogue, par sa constitution, à l'acide azotique AzO^3H.

184. Anhydride phosphorique Ph^2O^5. — On brûle le phosphore dans un courant d'air sec, en employant un ballon muni de deux tubulures latérales et d'une

tubulure inférieure (fig. 35). Le col du ballon est fermé par un bouchon traversé par un large tube descendant au centre du ballon et portant une petite capsule de porcelaine reliée au tube par des fils de platine. On jette dans la capsule de porcelaine des fragments de phosphore que l'on allume au moyen d'un fer chaud, et l'on insuffle de l'air par une tubulure latérale, munie d'appareils de dessiccation. Quand les premières portions de phosphore sont presque entièrement brûlées, on en jette de nouveaux fragments, de manière que l'opération soit continue. Le phosphore brûlant dans l'air sec se transforme en anhydride phosphorique qui se dépose dans le ballon, et dans les flacons en communication avec les autres tubulures.

L'anhydride phosphorique constitue une masse floconneuse, amorphe, fusible au rouge, absorbant avec avidité l'humidité atmosphérique en tombant en déliquescence et se convertissant en acide métaphosphorique; par l'ébullition avec l'eau, il donne de l'acide phosphorique :

$$\underset{\text{Anhydride phosphorique.}}{Ph^2O} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{2PhO^4H^3}$$

Parfaitement sec, il ne rougit pas le papier bleu de tournesol.

En raison de sa grande affinité pour l'eau, il est souvent employé pour déshydrater les corps ou leur enlever les éléments de l'eau.

185. **Chlorures de phosphore.** — Le chlore dirigé sur du phosphore doucement chauffé dans une petite cornue s'y combine immédiatement avec production de lumière; en même temps, il distille un liquide incolore, bouillant à 78°, qui constitue le *trichlorure de phos-*

phore $PhCl^3$. Traité par l'eau, ce trichlorure donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux.

Sous l'influence d'un excès de chlore, il se transforme en une masse cristalline blanc jaunâtre de *pentachlorure de phosphore* $PhCl^5$, distillant à 148°.

Le pentachlorure, traité par un excès d'eau, se transforme en acide chlorhydrique et acide phosphorique :

$$\underset{\text{Pentachlorure de phosphore.}}{PhCl^5} + \underset{\text{Eau.}}{4H^2O} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PhO^5H^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{5HCl}$$

Quand on l'abandonne à l'air humide, la décomposition est moins profonde; on obtient de l'oxychlorure de phosphore, liquide incolore, bouillant à 110°, et de l'acide chlorhydrique (Wurtz) :

$$\underset{\text{Pentachlorure de phosphore.}}{PhCl^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl}$$

Les chlorures de phosphore émettent à la température ordinaire des vapeurs irritantes qui amènent la suffocation; ils sont d'un fréquent emploi dans les recherches de chimie organique.

CHAPITRE X

ARSENIC

Arsenic. — Hydrogène arsénié. — Acide arsénieux. — Acide arsénique. — Chlorure d'arsenic. — Sulfures d'arsenic. — Usages des composés arsenicaux. — Action sur l'économie. — Recherche de l'arsenic.

ARSENIC

186. L'arsenic se trouve dans la nature, à l'état natif, ou combiné au soufre, ou plus fréquemment à l'état d'arséniures de fer, de cobalt, de nickel. Le minerai le plus répandu est le sulfo-arséniure de fer ou *mispikel*.

On retire l'arsenic du mispikel en calcinant ce minéral dans des cornues de terre en communication avec des tuyaux de tôle qui servent de récipient: l'arsenic se volatilise et se condense sous forme d'une masse grise, d'aspect métallique, tandis qu'il reste du sulfure de fer dans les cornues. On purifie l'arsenic en le soumettant à une nouvelle distillation en présence du charbon.

Ce métalloïde est d'un gris d'acier, d'un éclat métallique, très cassant, bon conducteur de l'électricité; il se présente sous deux états allotropiques : amorphe et cristallisé (Engel). Sublimé dans un gaz inerte, il donne d'abord de l'arsenic cristallisé sous forme de rhomboèdres aigus, puis de l'arsenic amorphe, qui, sous forme

d'une poudre brun velouté, prend aussi naissance par réduction de l'acide arsénieux. La densité de l'arsenic amorphe est de 4,7; à 310°, il se transforme en arsenic cristallisé, qui se sublime au-dessus de 360° sans fondre : la densité de l'arsenic cristallisé est de 5,7. La densité de vapeur de l'arsenic est de 10,6, ce qui donne 300 pour le poids de sa molécule représentée par deux volumes. Son poids atomique, déterminé par l'analyse des composés arsenicaux volatils et par la chaleur spécifique, est de 75; la molécule renferme donc 4 atomes, et l'atome, dont le symbole est As, correspond à un demi-volume de vapeur.

La vapeur d'arsenic est incolore et présente une odeur alliacée due à une oxydation partielle.

L'arsenic ne s'altère pas à l'air sec; réduit en poudre et humecté d'eau, il s'oxyde peu à peu et se convertit en anhydride arsénieux As^2O^3. Pulvérisé et chauffé au contact de l'air, il s'oxyde énergiquement en brûlant avec une flamme bleuâtre; le produit de cette combustion est également de l'anhydride arsénieux. Il se combine directement au chlore, au brome, à l'iode. L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent vivement et le font passer à l'état d'acide arsénique AsO^4H^3. Mélangé d'azotate de potassium et projeté dans un creuset chauffé au rouge, il donne de l'arséniate de potassium.

L'arsenic est toxique, mais à un moindre degré que l'acide arsénieux; il est sans usage.

187. **Hydrogène arsénié** AsH^3. — Ce composé, analogue à l'ammoniaque AzH^3 et à l'hydrogène phosphoré PhH^3, renferme 1/2 volume de vapeur d'arsenic et 3 volumes d'hydrogène.

Il se produit par double décomposition entre l'acide chlorhydrique et l'arséniure de zinc :

$$\underset{\text{Arséniure de zinc.}}{As^2Zn^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6HCl} = \underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{2AsH^3} + \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{3ZnCl^2}$$

On l'obtient mélangé d'hydrogène, toutes les fois que de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique se trouvent dans un appareil qui dégage de l'hydrogène. Une partie de l'hydrogène s'empare de l'oxygène des acides de l'arsenic pour former de l'eau, tandis qu'une autre partie se combine à l'arsenic :

$$\underset{\text{Acide arsénieux.}}{As^2O^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^{12}} = \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{2AsH^3}$$

188. C'est un gaz incolore, d'une odeur très désagréable, se liquéfiant à 40° au-dessous de zéro, et soluble dans 5 fois son volume d'eau. Il est excessivement toxique et amène la mort à dose peu élevée. En 1815, le chimiste suédois Gehlen a succombé à l'inspiration de quelques bulles d'hydrogène arsénié.

Il est décomposé par la chaleur rouge en hydrogène et en arsenic; dirigé dans un tube de verre dont une portion est portée au rouge, il se dédouble en hydrogène qui se dégage, et en arsenic qui se dépose dans les parties froides du tube.

Quand on l'enflamme, il brûle en produisant de l'eau et de l'anhydride arsénieux As^2O^3. Dans la partie centrale de la flamme, qui n'a pas le contact immédiat de l'air, l'hydrogène arsénié est porté à une température assez élevée pour être dissocié en ses éléments ; l'intérieur de la flamme renferme donc de l'arsenic en vapeur qui pendant la combustion vient successivement s'oxyder à la périphérie; mais, si l'on refroidit cette flamme en l'écrasant à moitié avec une soucoupe de

porcelaine, l'arsenic se condense et se dépose sur la porcelaine, en formant des taches brunes.

L'hydrogène arsénié, dirigé dans une solution étendue d'azotate d'argent, réduit ce sel; il se précipite de l'argent métallique, et la solution renferme alors de l'acide arsénieux.

La production d'hydrogène arsénié par l'action de l'hydrogène naissant sur les composés oxygénés de l'arsenic et la décomposition à la chaleur rouge de l'hydrogène arsénié en ses deux éléments sont des réactions des plus importantes; c'est sur elles qu'est basée la recherche de l'arsenic, dont nous nous occuperons bientôt.

189. **Anhydride arsénieux** (*acide arsénieux*) As^2O^3. — L'anhydride arsénieux, plus ordinairement appelé acide arsénieux, et connu sous les noms d'*arsenic*, *arsenic blanc*, se prépare en Silésie par le grillage, dans un courant d'air, du mispikel ou sulfo-arséniure de fer. Le minerai est grillé dans des fours spéciaux; l'arsenic s'oxyde, et les vapeurs d'anhydride arsénieux se condensent sous l'aspect d'une poudre blanche, dans une chambre divisée en compartiments. L'acide arsénieux est purifié par une sublimation, à une température élevée, dans des cylindres en fer, et se rend dans des récipients où il se condense en une masse dure, vitreuse, translucide ou même transparente.

Au bout de quelque temps, cette masse devient opaque et présente l'aspect de la porcelaine, par suite d'une transposition moléculaire qui fait passer l'acide arsénieux de l'état amorphe à l'état cristallisé. L'acide devenu opaque est formé par une multitude de petits cristaux. La trituration transforme également l'acide vitreux en acide opaque.

L'acide arsénieux cristallisé spontanément ou déposé

de sa solution aqueuse est en octaèdres. On l'obtient sous une autre forme cristalline, en le faisant bouillir avec de la potasse caustique jusqu'à saturation; par le refroidissement, une portion de l'anhydride arsénieux se sépare sous forme de prismes rhomboïdaux droits (Pasteur). Une dissolution concentrée d'acide arsénieux chauffée en vase clos laisse déposer de petits cristaux prismatiques au-dessus de 200°, puis des cristaux octaédriques seulement au-dessous de cette température (Debray). Les deux formes cristallines étant incompatibles, l'anhydride arsénieux est dimorphe.

L'anhydride arsénieux est peu soluble dans l'eau; la variété vitreuse est plus soluble que la variété opaque, mais, en solution dans l'eau, l'acide amorphe se convertit peu à peu en acide opaque; aussi une solution saturée à froid d'acide vitreux dépose au bout de quelques jours de l'acide cristallisé. Une partie de celui-ci exige pour se dissoudre, à la température de 13°, 80 parties d'eau.

190. L'arsénite de potassium cristallisé a pour formule AsO^3HK^2; l'acide arsénieux correspondant doit donc être AsO^3H^3, analogue à l'acide phosphoreux PhO^3H^3. Mais cet acide arsénieux n'est pas stable; il n'existe qu'en solution, et, si l'on veut concentrer celle-ci, il se sépare non l'acide arsénieux normal AsO^3H^3, mais l'anhydride As^2O^3; en effet :

$2AsO^3H^3$	$=$	$3H^2O$	$+$	As^2O^3
Acide arsénieux normal.		Eau.		Anhydride arsénieux.

Il en est de l'acide arsénieux comme de l'acide sulfureux, qui sont des acides en solution aqueuse, mais dont on n'a pu isoler que les anhydrides.

On donne ordinairement le nom d'acide arsénieux à

l'anhydride As^2O^3; quoique ce nom soit impropre, il est généralement adopté, car on peut admettre que la solution aqueuse renferme l'acide normal AsO^3H^3. Aussi emploie-t-on indifféremment les deux expressions d'anhydride et d'acide arsénieux.

191. La solution d'acide arsénieux a une saveur nauséabonde et une réaction faiblement acide. Additionnée d'acide chlorhydrique et traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, elle donne un précipité de sulfure jaune d'arsenic.

Les agents oxydants, comme le chromate de potassium, le permanganate de potassium, l'acide azotique, transforment l'acide arsénieux en acide arsénique AsO^4H^3.

Le chlore, l'iode ou le brome ajoutés à une solution d'acide arsénieux s'emparent de l'hydrogène de l'eau et mettent en liberté de l'oxygène, qui se porte sur l'acide arsénieux et le convertit en acide arsénique.

Quand on ajoute de l'iode à de l'acide arsénieux en présence d'empois d'amidon, on n'obtient de coloration bleue qu'après avoir ajouté une quantité d'iode suffisante pour faire passer tout l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique.

Neutralisée par l'ammoniaque, la potasse ou la soude, la solution d'acide arsénieux précipite les sels de cuivre en vert pomme (arsénite de cuivre ou vert de Scheele), et les sels d'argent en jaune serin (arsénite d'argent).

Par l'hydrogène naissant, l'acide arsénieux est réduit à l'état d'hydrogène arsénié.

192. **Acide arsénique** AsO^4H^3. — L'acide arsénieux étant chauffé avec 4 parties d'acide azotique, d'une densité de 1,5, fournit l'acide arsénique AsO^4H^3, qu'on

obtient sous forme de fines aiguilles en concentrant la solution et séchant le résidu à 100°.

La solution de ce corps est très acide, d'une saveur métallique désagréable; concentrée, elle est caustique et détermine sur la peau la formation d'ulcères douloureux.

L'hydrogène sulfuré donne avec l'acide arsénique un précipité jaune de trisulfure d'arsenic mélangé de soufre, mais seulement au bout de quelque temps d'action, et quand on chauffe la solution.

L'hydrogène naissant réduit cet acide, comme l'acide arsénieux, en le transformant en eau et hydrogène arsénié : la réaction est moins prompte et moins facile qu'avec l'acide arsénieux.

Neutralisé par l'ammoniaque, l'acide arsénique précipite l'azotate d'argent en rouge brique (arséniate d'argent), et le sulfate de cuivre en blanc bleuâtre (arséniate de cuivre).

193. A l'acide arsénique (AsO^4H^3), analogue à l'acide phosphorique (PhO^4H^3), correspondent des anhydrides du même ordre, qui ont été étudiés par M. Émile Kopp.

L'*acide pyro-arsénique* ($As^2O^7H^4$) est en prismes durs et brillants, qui prennent naissance par l'action d'une chaleur de 180° à 190° sur l'acide arsénique : il régénère celui-ci en se dissolvant dans l'eau.

L'*acide méta-arsénique* ($As^2O^6H^2$) se forme quand on maintient à 200°, pendant quelques heures, l'acide pyro-arsénique.

Enfin, tous les acides arséniques chauffés au rouge donnent une masse blanche, amorphe, d'*anhydride arsénique* (As^2O^5), qu'une chaleur blanche décompose en acide arsénieux et oxygène.

194. **Chlorure d'arsenic.** — L'arsenic donne un chlo-

rure $AsCl^3$ liquide, très vénéneux, bouillant à 134°, répandant à l'air d'épaisses fumées blanches, et qu'un excès d'eau décompose en acide chlorhydrique et anhydride arsénieux :

$2AsCl^3$	+	$3H^2O$	=	As^2O^3	+	$6HCl$
Chlorure d'arsenic.		Eau.		Anhydride arsénieux.		Acide chlorhydrique.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'arsenic chauffé dans une cornue ; le chlorure distille et se rend dans le récipient. On lui fait subir une nouvelle distillation pour le purifier.

195. **Sulfures d'arsenic.** — On connaît trois combinaisons de soufre et d'arsenic : le *bisulfure* As^2S^2 ou *réalgar*, qui ne correspond à aucune combinaison oxygénée de l'arsenic ; le trisulfure ou *orpiment* As^2S^3, correspondant à l'anhydride arsénieux ; et le *pentasulfure* As^2S^5, correspondant à l'anhydride arsénique.

Le *réalgar* se trouve cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques, rouges, dans le voisinage des volcans et dans certaines mines de Transylvanie. Il est insipide, inodore, fusible, volatil, insoluble dans l'eau, soluble dans les liqueurs alcalines. Il est peu toxique, en raison de son insolubilité. Le réalgar artificiel, qu'on prépare en fondant 75 parties d'arsenic avec 32 parties de soufre, renferme toujours 1 à 2 p. 100 d'acide arsénieux ; il est très vénéneux.

L'*orpiment* se rencontre dans certains filons d'argent et de plomb ; on le tire surtout de la Perse et de la Chine. Il est en petites masses d'un jaune d'or, composées de lames tendres et flexibles.

L'orpiment naturel agit peu sur l'économie. Le sulfure artificiel, obtenu par la sublimation d'un mélange en proportions convenables de soufre et d'anhydride

arsénieux, est très toxique; il contient, en effet, une forte proportion de ce dernier.

Le sulfure d'arsenic, qui se précipite par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique faible, présente la composition de l'orpiment naturel. Il est soluble dans l'ammoniaque, ce qui le distingue du sulfure d'antimoine.

Le *pentasulfure d'arsenic* As^2S^5 se forme par fusion de l'orpiment avec du soufre.

196. *Usages des composés arsenicaux.* — Un grand nombre de préparations arsenicales sont employées dans l'industrie.

L'acide arsénieux sert à l'impression des indiennes, à la purification du verre qu'il blanchit et qu'il rend plus fusible, à la préparation de l'acide arsénique et des arséniates, à l'obtention du vert de Scheele (arsénite du cuivre) et du vert de Schweinfurth (combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre).

L'acide arsénique est usité surtout pour la fabrication de la fuchsine ou rouge d'aniline, matière colorante qui prend naissance par l'action des oxydants sur un mélange d'aniline et de toluidine.

Le réalgar et l'orpiment sont employés dans la peinture à l'huile; ils donnent des couleurs assez belles, mais peu solides. L'orpiment, mélangé à de la chaux et de l'eau, forme une pâte qui dissout les substances cornées; les mégissiers en font usage pour le débourrage des peaux de mouton. Le même mélange est vendu comme épilatoire, sous le nom de *rusma*.

197. En médecine, les préparations usitées sont l'acide arsénieux, l'arsénite de potassium et l'arséniate de sodium.

L'acide arsénieux est prescrit dans les cas de fièvres intermittentes rebelles aux préparations de quinquina,

dans l'asthme, les catarrhes chroniques des bronches. C'est le plus efficace des moyens curatifs à opposer à l'eczéma et à la lèpre vulgaire.

L'acide arsénieux s'administre en solutions à la dose de 1/3 de centigramme à un centigramme par jour : on lui préfère fréquemment la liqueur de Fowler (arsénite de potassium) ou la liqueur de Pearson (arséniate de sodium). (Voy. les sels de potassium et de sodium.)

L'anhydride arsénieux, appliqué sur les tissus, agit comme escharotique; il est la base de la *poudre caustique du frère Côme*, employée dans les cas d'affections cancéreuses limitées, et dont on doit surveiller l'administration, car elle peut amener l'empoisonnement par absorption de l'acide arsénieux.

198. *Action de l'acide arsénieux sur l'organisme.* — Administré à doses médicamenteuses, l'acide arsénieux est une substance dont la tolérance s'établit assez vite, et les individus arrivent à en prendre des doses qui eussent été mortelles au début. En Styrie, les paysans des montagnes ont l'habitude de manger de l'arsenic, et plusieurs en absorbent sans inconvénient jusqu'à 20 centigrammes en une seule fois.

Sous l'influence de ce traitement, la nutrition se fait mieux; les mangeurs d'arsenic deviennent roses, frais, prennent de l'embonpoint; leur respiration est plus facile, et ils peuvent gravir sans être essoufflés des hauteurs considérables. Cette action favorable de l'arsenic sur les fonctions respiratoires explique son emploi pour combattre l'asthme, et rend compte de l'usage qu'en font les montagnards de la Styrie. Les mangeurs d'arsenic ne peuvent renoncer à cette habitude, quand elle est invétérée; s'ils essayent de la perdre, ils tombent malades, maigrissent, respirent péniblement, et

ne reviennent à la santé qu'en reprenant l'usage de l'arsenic.

Quand les préparations arsenicales sont absorbées fréquemment, à des intervalles plus ou moins éloignés et à doses capables de déterminer des accidents sans amener la mort immédiate, on observe des symptômes divers d'intoxication lente. Ce sont des vomissements fréquents, des douleurs générales, des hémorrhagies variées, puis des troubles profonds du système nerveux, des syncopes, des contractures et la paralysie qui vient précéder la mort.

Dans la forme suraiguë de l'empoisonnement arsenical, les symptômes se rapprochent de ceux du choléra asiatique, avec lequel on peut le confondre. Dans la forme subaiguë, après un ou deux jours de phénomènes graves, vomissements, douleurs à l'épigastre, coliques, on constate une amélioration passagère; mais la soif, la faiblesse et l'irrégularité du pouls, la dyspnée persistent, puis apparaît une réaction violente, la fièvre s'allume; cette réaction est de peu de durée, et la mort survient après cinq à six jours.

A l'autopsie, on trouve ordinairement dans l'estomac des plaques oblongues, arrondies, d'un rouge violacé, souvent gangreneuses, et ne présentant pas les caractères d'une phlegmasie véritable. Ainsi que l'a établi Tardieu, l'arsenic n'est pas un poison irritant; comme le phosphore, il appartient à la classe des hyposthénisants qui agissent en dépriment profondément le système nerveux.

199. *Traitement de l'empoisonnement.* — Appelé près d'un malade qui vient d'absorber de l'acide arsénieux, agent ordinaire des empoisonnements arsenicaux, le médecin doit d'abord s'efforcer d'arrêter les effets du poison qui se trouve encore dans les voies digestives.

A cet effet, il faut prescrire le peroxyde de fer en gelée ou la magnésie calcinée, qui forment avec l'acide arsénieux des précipités insolubles. Après quoi, on provoque le vomissement, et l'on essaye d'amener la réaction en rappelant la chaleur à la peau par des frictions, des sinapismes. Pour faciliter l'élimination de l'arsenic par les reins, on administre des boissons chaudes et diurétiques.

Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

200. Quand l'expert est appelé à constater l'empoisonnement par les préparations arsenicales, on met à sa disposition soit le poison lui-même, qui est ordinairement l'acide arsénieux, soit les aliments qui le renferment, soit les organes des individus empoisonnés. Tout d'abord, l'expert doit soumettre les matières suspectes à un examen attentif, et chercher le poison en nature; souvent il arrivera ainsi à isoler des grains blancs d'acide arsénieux, ou du sulfure d'arsenic, ou du vert de Scheele. Dans ce cas, comme dans celui où il aurait reçu un échantillon du poison lui-même, il procède aux essais suivants :

1° Une pincée de la substance solide jetée sur un charbon ardent donne de légères vapeurs blanches, douées d'une odeur d'ail caractéristique.

2° Une petite portion de la matière solide est mélangée intimement avec deux fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de sodium calciné et de charbon. On introduit ce mélange dans un tube de verre de 15 centimètres de longueur, de 1 centimètre de diamètre, fermé à un bout et étiré à cette partie de manière à n'avoir qu'un diamètre moitié moindre. Dans

cette portion effilée, on introduit le mélange, que l'on recouvre d'une couche de charbon pur. On chauffe d'abord doucement cette portion du tube, de manière à dessécher la matière, et l'on enlève, au moyen d'une baguette de verre entourée de papier buvard, la vapeur d'eau qui se condense dans la partie plus large du tube. Après quoi, la partie fermée du tube est chauffée au rouge. Si la matière suspecte est un composé arsenical, quel qu'il soit, il se forme à une petite distance de la partie chauffée un anneau noir et miroitant d'arsenic.

On fait sur cet anneau une série d'expériences, que nous indiquerons plus loin en parlant des anneaux obtenus avec l'appareil de Marsh.

201. *Destruction des matières organiques*. — Si l'examen direct des substances n'a fourni aucun renseignement, il faut y chercher le poison et, pour cela, détruire les matières organiques auxquelles il est mélangé. Plusieurs procédés ont été conseillés ; on a employé l'acide sulfurique, le chlore, l'acide azotique, l'eau régale, le mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique. Pour ne pas compliquer la toxicologie de l'arsenic, nous ne rapporterons que ce dernier procédé, qui est très avantageux et offre de plus l'avantage de s'appliquer à la recherche de tous les poisons métalliques.

On introduit les matières (résidus d'aliments, vomissements, organes coupés en morceaux) dans un ballon de verre, et l'on y ajoute un poids à peu près égal d'acide chlorhydrique pur et concentré, puis la quantité d'eau nécessaire pour que le tout fasse une bouillie claire. On chauffe doucement le mélange, et l'on y ajoute successivement des pincées de chlorate de potassium. A chaque addition, il se forme du chlore et des composés

oxygénés du chlore, qui agissent sur les matières organiques, les détruisent en leur fournissant de l'oxygène et les convertissent en eau et acide carbonique. On renouvelle les additions de chlorate de potassium jusqu'à ce que la liqueur s'éclaircisse en devenant jaune et ne renferme plus en suspension que des débris de tissus décolorés. On continue à chauffer avec un petit excès de chlorate de potassium, et l'on s'arrête quand l'odeur de chlore a entièrement disparu.

Le composé arsenical est lui-même oxydé et se trouve en solution à l'état d'acide arsénique; on filtre la liqueur, on lave le résidu avec de l'eau distillée qu'on réunit au liquide filtré, et l'on concentre le tout au bain-marie.

Pour séparer l'arsenic dissous et le réunir en un composé solide et insoluble, on dirige dans la liqueur chauffée à 60° un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation, et on l'abandonne à elle-même pendant 24 heures, l'acide arsénique n'étant précipité à l'état de sulfure jaune d'arsenic que lentement et sous l'influence d'une douce chaleur. Au bout de 24 heures, si la solution sent encore fortement l'hydrogène sulfuré, il est certain que tout l'arsenic a été précipité.

Ce précipité doit être caractérisé comme sulfure d'arsenic, car il renferme du soufre et peut être mélangé de sulfures métalliques divers. A cet effet, on utilise sa propriété d'être soluble dans l'ammoniaque. On le réunit sur un petit filtre disposé dans un entonnoir dont on ferme, à l'aide d'un bouchon, l'extrémité inférieure, et l'on verse de l'ammoniaque sur le précipité; on laisse en contact l'ammoniaque et le précipité pendant quelques heures. Puis on débouche l'entonnoir, et l'on recueille dans une petite capsule de porcelaine la solution ammoniacale qui renferme le sulfure d'ar-

senic et peut contenir un peu de sulfure d'antimoine. Quant aux autres sulfures et au soufre libre, ils restent sur le filtre.

On évapore la solution ammoniacale au bain-marie : le résidu est formé de sulfure d'arsenic, quelquefois mélangé de traces de sulfure d'antimoine. On peut directement chauffer ce sulfure avec du charbon et du carbonate de soude dans un petit tube, comme nous l'avons dit plus haut, et obtenir des anneaux d'arsenic; mais il vaut mieux transformer le sulfure d'arsenic en acide arsénique et introduire celui-ci dans l'appareil de Marsh.

Le sulfure d'arsenic est traité dans la capsule même où il est resté après l'évaporation de l'ammoniaque, par l'acide azotique fumant exempt de chlore, et la liqueur est évaporée à siccité; le sulfure d'antimoine, s'il y en a, passe à l'état d'acide antimonique, insoluble, et le sulfure d'arsenic à l'état d'acide arsénique soluble dans l'eau. Comme le sulfure a souvent entraîné des traces de substances organiques, il faut ajouter au résidu de l'action de l'acide azotique quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pour carboniser ces substances, puis chauffer jusqu'à 150°. On laisse refroidir, on verse dans la capsule une petite quantité d'eau bouillante qui dissout l'acide arsénique, et on filtre la solution. Elle est alors limpide, débarrassée de matières étrangères et propre à la recherche du poison au moyen de l'appareil de Marsh.

202. Appareil de Marsh. — En 1836, Marsh, modeste employé à l'arsenal de Londres et qui s'occupait de chimie à ses moments de loisir, découvrit les propriétés de l'hydrogène arsénié, sur lesquelles il fonda le procédé de recherche de l'arsenic, auquel son nom est justement attaché.

Rappelons les réactions capitales de l'hydrogène arsénié, que nous avons indiquées plus haut :

1° Toute liqueur renfermant de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique fournit de l'hydrogène arsénié par l'action de l'hydrogène naissant.

2° L'hydrogène arsénié se décompose à une chaleur rouge en hydrogène et arsenic. Si l'on allume un jet de gaz hydrogène renfermant de l'hydrogène arsénié et qu'on écrase la flamme avec un corps froid, l'arsenic s'y condense en taches noires. De même, quand on chauffe un tube dans lequel passe un courant d'hydrogène arsénié, un anneau d'arsenic se condense dans la portion froide du tube.

Il suffit donc, pour obtenir de l'hydrogène arsénié et pour le convertir en taches ou en anneaux d'arsenic, d'introduire un composé oxygéné de ce métalloïde dans un flacon renfermant du zinc et de l'acide sulfurique et muni d'un tube de dégagement effilé à son extrémité. En chauffant ce tube en un point, on verra se former plus loin un anneau d'arsenic, et, en allumant le jet de gaz à l'extrémité effilée du tube, on recueillera des taches noires sur une soucoupe de porcelaine appliquée contre la flamme.

Un flacon à hydrogène muni d'un tube de dégagement est, par conséquent, l'appareil de Marsh le plus simple.

Dans la pratique, pour éviter toute cause d'erreurs, l'opération demande à être conduite avec précaution, et l'appareil de Marsh a subi diverses modifications, qui, tout en respectant l'idée essentielle, ont rendu ses indications plus certaines.

203. L'appareil de Marsh se compose aujourd'hui d'un flacon à deux tubulures (fig. 36) où doit se produire l'hydrogène; l'une d'elles porte un tube à entonnoir

pour l'introduction du liquide, l'autre un tube recourbé en communication avec un tube plus large, renfermant du coton destiné à arrêter les gouttelettes de liquide que pourrait entraîner un dégagement trop rapide de gaz. Ce tube est lui-même relié, à l'aide d'un bouchon, à un tube en verre vert peu fusible et qu'on a étiré à la

Fig. 36. — Appareil de Marsh (formation des anneaux).

lampe en trois endroits, de manière à produire des étranglements; à son extrémité, ce tube est effilé et relié par un caoutchouc à un tube à boules de Liebig, renfermant une solution d'azotate d'argent.

On introduit dans le flacon de la rognure ou de la grenaille de zinc parfaitement pur, puis on y verse de l'acide sulfurique absolument pur étendu de sept fois son poids d'eau; immédiatement, il se produit un dégagement régulier d'hydrogène. On chauffe le tube horizontal au rouge entre deux étranglements, au moyen

d'une lampe à gaz, et l'on s'assure qu'il ne se dépose aucun anneau d'arsenic, ce qui prouve la pureté des réactifs employés. Cet essai préliminaire doit durer au moins une demi-heure, et il faut n'employer, pour le faire, qu'une quantité de zinc telle qu'elle se dissolve entièrement.

La pureté des réactifs étant ainsi constatée, on introduit de nouveau du zinc dans le flacon, puis on y verse par portions successives la liqueur où l'on suppose la présence de l'acide arsénique. Dans le cas où celui-ci existe réellement, on voit se former un anneau miroitant d'arsenic, un peu en avant de la portion chauffée du tube. Dès qu'on a obtenu un anneau dans un des segments du tube, on chauffe successivement les autres segments, de manière à voir trois ou plusieurs anneaux différents, que l'on pourra ensuite séparer en coupant le tube dans les étranglements. Quant à l'hydrogène arsénié, qui, ayant passé dans le tube, a échappé à la décomposition, il arrive dans la solution d'azotate d'argent, où il se décompose en donnant de l'acide arsénieux et précipitant une portion de l'argent à l'état métallique.

Aussitôt que l'on a formé les anneaux dans le tube, on détache le tube à boules de Liebig et on allume le jet de gaz qui sort par l'extrémité effilée (fig. 37). On approche alors de cette flamme une soucoupe de porcelaine froide, de manière à écraser la flamme; en changeant rapidement la soucoupe de place, on la recouvre bientôt d'une série de taches arsenicales, dont on peut garnir plusieurs soucoupes.

Il ne reste plus qu'à reconnaître la nature des anneaux et des taches, à l'aide des réactions qui sont propres à l'arsenic.

204. *Caractères des anneaux et des taches.* — L'an-

neau d'arsenic est brillant, noir, et, comme l'arsenic est volatil, l'anneau se déplace par l'action de la chaleur et se condense dans la partie froide. Quand il se forme par la décomposition au rouge de l'hydrogène arsénié, il ne se dépose jamais dans la partie chauffée, mais un peu en avant.

L'anneau d'arsenic, soumis à l'action de la chaleur

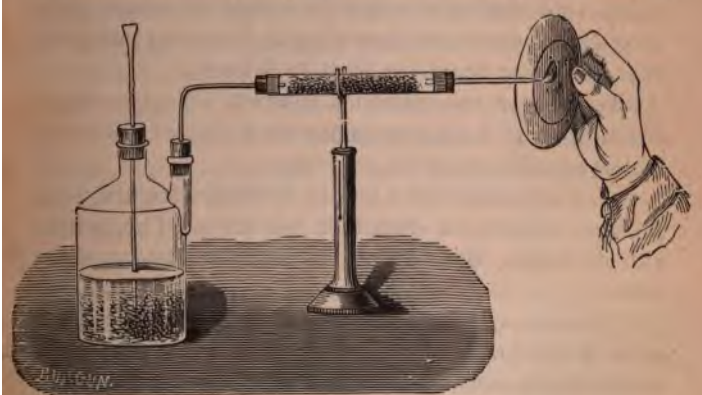


Fig. 37. — Appareil de Marsh (formation des taches).

dans un courant d'air, se volatilise en s'oxydant et se convertit en acide arsénieux. Pour réaliser cette réaction, on coupe le tube où se trouve l'anneau, de manière que ce fragment de tube soit ouvert aux deux bouts, et l'on chauffe l'anneau en tenant le tube incliné. Il se forme alors à la partie supérieure un sublimé blanc, qui, vu à la loupe, paraît formé de cristaux transparents, tétraédriques, et qui n'est autre que de l'anhydride arsénieux.

On place ensuite ce tube dans un verre à expérience, on le lave avec de l'eau distillée additionnée d'un quinzième d'acide chlorhydrique, et, dans la solution

d'acide arsénieux ainsi obtenue, il ne reste plus qu'à constater les réactions de ce corps, dont nous rappelons les principales :

1° Par l'addition d'une solution récente et limpide d'hydrogène sulfuré, il y a immédiatement production de flocons jaunes de sulfure d'arsenic, qui se dissolvent instantanément dans l'ammoniaque.

2° La solution additionnée de sulfate de cuivre, puis de quelques gouttes d'ammoniaque, donne un précipité vert d'arsénite de cuivre (vert de Scheele).

205. On peut soumettre les anneaux à d'autres réactions, mais qu'il est plus commode d'effectuer avec les taches recueillies sur les soucoupes :

1° Les anneaux et les taches d'arsenic disparaissent presque subitement quand on les arrose d'hypochlorite de soude, dans lequel ils sont facilement solubles.

2° L'acide azotique les dissout et les convertit en acide arsénique. On opère de la manière suivante : on recueille des taches dans une petite capsule de porcelaine, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique pur, et l'on évapore à siccité ; la tache disparaît et est remplacée par un résidu blanc, à peine visible, d'acide arsénique. On arrose le résidu de quelques gouttes d'ammoniaque pour le convertir en arséniate d'ammoniaque ; on évapore au bain-marie l'excès d'ammoniaque ; puis à ce résidu d'arséniate d'ammoniaque on ajoute quelques gouttes d'une solution neutre d'azotate d'argent. Immédiatement il se forme de l'arséniate d'argent, d'un rouge brun, caractéristique.

Enfin on examine la solution d'azotate d'argent contenue dans le tube de Liebig où s'est rendu l'hydrogène arsénié qui a échappé à la décomposition. On la filtre pour séparer l'argent réduit, et l'on neutralise exacte-

ment la solution par l'ammoniaque, qui donne un précipité jaune d'arsénite d'argent.

206. *Taches d'antimoine.* — Une fois toutes les réactions précédentes constatées, on peut être assuré de la présence de l'arsenic. Cependant, dans certaines expertises et d'après certains modes opératoires de destruction des matières, on obtient quelquefois des taches et des anneaux ressemblant à ceux de l'arsenic et qui présentent d'autres réactions. Ces anneaux et ces taches sont formés par de l'antimoine, car les composés oxygénés de l'antimoine se comportent en présence de l'hydrogène naissant comme les composés oxygénés de l'arsenic et donnent de l'hydrogène antimonié que la chaleur dédouble en hydrogène et en antimoine.

Il importe donc de bien connaître les caractères des taches et des anneaux d'antimoine, pour ne pas être induit en erreur, et les distinguer des taches et des anneaux formés par l'arsenic.

Les anneaux d'antimoine ne sont pas volatils; ils se forment dans l'endroit même où le tube a été chauffé.

Les taches sont très brillantes, légèrement bleuâtres, tandis que celles de l'arsenic sont plus ternes et d'une nuance plus jaune.

Les réactions distinctives les plus certaines sont les deux suivantes :

1° Les taches antimoniales ne se dissolvent pas dans l'hypochlorite de soude, à l'inverse des taches arsenicales, qui s'y dissolvent immédiatement.

2° On chauffe la tache douteuse avec l'acide azotique concentré, on évapore à siccité, on additionne d'ammoniaque, on évapore de nouveau et l'on traite par quelques gouttes d'une solution d'azotate d'argent. Dans le cas d'une tache antimoniale, on n'observe

aucune réaction; la tache arsenicale fournit, comme nous l'avons dit, une coloration rouge brique due à la formation d'arséniate d'argent.

Ces deux essais suffisent à différencier les taches d'antimoine de celles que fournit l'arsenic, mais il peut arriver que l'on obtienne, par l'appareil de Marsh, des taches ou des anneaux qui renferment tout à la fois de l'arsenic et de l'antimoine. Ce fait se présente surtout quand on a administré à l'individu empoisonné de l'émétique pour favoriser les vomissements.

Il importe donc de les séparer l'un de l'autre.

207. On reconnaît tout d'abord qu'on a affaire à un mélange, parce que l'anneau ne se déplace qu'incomplètement sous l'action de la chaleur, et que les taches sont partiellement solubles dans l'hypochlorite de soude.

On arrive à séparer les deux métalloïdes en les transformant en sulfures et mettant à profit l'insolubilité du sulfure d'arsenic dans l'acide chlorhydrique. A cet effet, on chauffe légèrement le tube où l'anneau s'est produit, dans un courant d'hydrogène sulfuré qui convertit l'arsenic et l'antimoine en sulfure, puis on y adapte un tube recourbé plongé dans un peu d'eau, et l'on fait traverser le tout par un courant de gaz chlorhydrique. Le sulfure d'arsenic reste inattaqué, tandis que le sulfure d'antimoine est converti en chlorure; ce chlorure volatil est entraîné dans l'eau, où il se réunit et où l'on peut reconnaître la présence de l'antimoine à l'aide des réactions propres à ce corps.

Quant au sulfure d'arsenic resté dans le tube, on le dissout dans l'eau ammoniacale et on le transforme en acide arsénique, comme il a été dit plus haut, acide arsénique qu'on introduit de nouveau dans un appareil de Marsh.

208. Telle est la série des opérations à effectuer pour démontrer la présence de l'arsenic dans un cas d'empoisonnement et pour caractériser ce métalloïde. Afin d'éviter toute cause d'erreur, il est important non seulement de s'être assuré de la pureté des réactifs, mais encore de faire, conjointement avec ces mêmes réactifs, une opération toute semblable sur un organe enlevé à un animal, tel qu'un foie de bœuf. Dans le cas où la matière suspecte a donné de l'arsenic, le résultat négatif obtenu avec le foie de bœuf prouve la pureté des réactifs et la bonne conduite des opérations; aucun doute ne reste plus alors sur la présence de l'arsenic dans les substances soumises à l'analyse.

CHAPITRE XI

ANTIMOINE — BISMUTH

Antimoine. — Hydrogène antimonié. — Oxyde d'antimoine. — Acides antimoniques. — Sulfures d'antimoine. — Kermès. — Chlorures d'antimoine. — Bismuth. — Sous-azotate de bismuth. — Relations des éléments de la famille de l'azote.

ANTIMOINE

209. L'antimoine, qui par son aspect se rapproche des métaux, présente des analogies si frappantes avec l'arsenic, qu'on ne peut séparer l'histoire de ces deux corps.

L'antimoine se rencontre quelquefois à l'état natif, mais il se trouve surtout combiné au soufre, constituant la *stibine* ou *antimoine sulfuré*, qui forme des filons dans les terrains anciens, et qu'on exploite en Angleterre, en Saxe, en Suède et en France, dans le Puy-de-Dôme, l'Ariège et le Gard. Les minerais appelés *valentinite* et *sénarmontite* sont des oxydes d'antimoine de la formule Sb^2O^3, exploités en Algérie, dans la province de Constantine.

210. *Extraction.* — On extrait l'antimoine de son sulfure en fondant celui-ci pour le séparer de sa gangue terreuse, pulvérisant le sulfure fondu, le grillant à l'air pour oxyder une partie du soufre qui se dégage à l'état de gaz sulfureux, et décomposant l'oxy-

sulfure que laisse le grillage, par le charbon et le carbonate de sodium. L'oxysulfure est mélangé avec 15 p. 100 de charbon, arrosé d'une solution de carbonate de sodium et chauffé dans des creusets : le charbon s'empare de l'oxygène de l'oxysulfure, tandis que le soufre passe à l'état de sulfure de sodium, formant une scorie qui recouvre le bain d'antimoine fondu.

L'antimoine du commerce renferme quelques impuretés, du plomb, du soufre, de l'arsenic, dont il faut le débarrasser pour la préparation des sels usités en médecine. A cet effet, l'antimoine pulvérisé et mélangé de 1/8 de son poids de carbonate de sodium et de 1/6 de sulfure d'antimoine est chauffé au rouge dans un creuset. Le soufre du sulfure d'antimoine se combine à une partie de l'arsenic et des métaux étrangers, et au sodium du carbonate de sodium. Ces sulfures forment une scorie qui surnage l'antimoine fondu. Le culot d'antimoine, après refroidissement, est maintenu en fusion de nouveau et pendant deux heures avec 1 partie 1/2 de carbonate de sodium, qui dissout de petites quantités de sulfures et l'arsenic restés dans l'antimoine et les fait passer dans la scorie. Enfin une troisième fusion avec un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium convertit les dernières traces d'arsenic en arséniate de sodium.

211. *Propriétés.* — L'antimoine possède l'éclat métallique ; il est d'un blanc bleuâtre, d'une texture lamelleuse quand il est impur. Quand il est récemment fondu, sa surface présente l'aspect de feuilles de fougère. Il est très cassant et facile à pulvériser. Sa densité est de 6,702 à 6,86. Il fond à 450° ; comme on n'a pu prendre sa densité de vapeur, son poids moléculaire est inconnu. Sa chaleur spécifique et l'analyse de ses

combinaisons lui assignent le chiffre de 120 pour poids atomique. On le représente par le symbole Sb, tiré de son nom latin *stibium*.

Inoxydable à l'air, à la température ordinaire, il s'oxyde vivement à la température de sa fusion en répandant d'abondantes vapeurs d'oxyde d'antimoine Sb^2O^3.

Il se combine directement au chlore, au brome, à l'iode; l'acide azotique ne le dissout pas, mais le convertit en acide méta-antimonique $Sb^2O^6H^2$.

Allié au plomb et à l'étain, il entre dans la composition de divers alliages. L'alliage pour caractères d'imprimerie renferme 20 p. 100 d'antimoine et 80 p. 100 de plomb. L'alliage d'étain pour couverts, appelé *argentan*, est formé de 85,44 d'étain, 14,50 d'antimoine et 0,96 de plomb.

Les théières anglaises, dites en métal *britannia*, sont fabriquées avec un alliage composé de 73,36 d'étain, 8,88 d'antimoine, 8,88 de bismuth et 8,88 de plomb.

212. **Hydrogène antimonié** SbH^3. — L'hydrogène antimonié n'a jamais été obtenu pur, mais mélangé à un excès d'hydrogène. Il se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur un alliage d'antimoine et de zinc. On lui attribue la formule SbH^3, à cause de son analogie avec l'hydrogène arsénié. Comme ce dernier, il se produit toutes les fois qu'un composé oxygéné de l'antimoine est en présence de l'hydrogène naissant. Il est gazeux et décomposable au rouge en hydrogène et antimoine. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre très éclairante; les produits de sa combustion sont de l'eau et de l'oxyde d'antimoine Sb^2O^3. Sa flamme, écrasée par un corps froid, comme une soucoupe de porcelaine, y dépose des taches brillantes d'antimoine. Ces réactions rapprochent l'hydrogène antimonié de l'hydrogène arsénié. Nous avons vu plus haut com-

ment on distingue les taches antimoniales des taches arsenicales.

213. **Oxyde d'antimoine** (*anhydride antimonieux*) Sb^2O^3. — Ce composé correspond à l'anhydride arsénieux As^2O^3. Comme ce dernier, il cristallise sous deux formes distinctes, tantôt en prismes orthorhombiques, tantôt en octaèdres réguliers. On le trouve sous ces deux formes dans la nature ; la première constitue la *valentinite*, et la seconde la *sénarmontite*. Ces deux minerais se trouvent dans les mêmes gisements en Algérie et sont exploités pour l'extraction de l'antimoine.

Tandis que la forme octaédrique est la plus stable pour l'acide arsénieux, c'est sous la forme prismatique que se présente l'oxyde d'antimoine obtenu par oxydation du métalloïde.

On opère cette oxydation en chauffant de l'antimoine au contact de l'air et à la température du rouge dans la moufle du fourneau de coupellation. L'antimoine se convertit en aiguilles prismatiques d'oxyde, désignées autrefois sous le nom de *fleurs argentines d'antimoine ;* il se produit en même temps une petite quantité de la variété octaédrique.

Il n'existe pas d'antimonites de la formule SbO^2HM^2 correspondant aux arséniques neutres et présentant avec l'anhydride antimonieux Sb^2O^3 les mêmes relations que les arsénites avec l'anhydride arsénieux As^2O^3 ; mais quand on verse une solution froide de carbonate de sodium dans du trichlorure d'antimoine $SbCl^3$, on obtient un précipité blanc d'hydrate antimonieux SbO^2H. Cet hydrate, correspondant à l'acide azoteux AzO^2H, fonctionne comme un acide faible et fournit des antimonites SbO^2M, dont la formule est analogue à celle des azotites AzO^2M.

Ces antimonites sont peu stables et se décomposent par l'ébullition de leurs solutions en précipitant de l'anhydride antimonieux Sb^2O^3. L'hydrate SbO^2H soumis à l'ébullition avec de l'eau donne aussi de l'anhydride antimonieux :

$2SbO^2H$	=	H^2O	+	Sb^2O^3
Hydrate antimonieux.		Eau.		Anhydride antimonieux.

L'hydrate antimonieux fait la double décomposition avec les acides, mais non pas à la manière des hydrates métalliques ordinaires; ce n'est pas l'antimoine qui se substitue à l'hydrogène des acides comme le ferait un métal, mais un groupe mono-atomique SbO, appelé *antimonyle :*

SbO^2H	+	HCl	=	$SbOCl$	+	H^2O
Hydrate antimonieux.		Acide chlorhydrique.		Chlorure d'antimonyle (oxychlorure d'antimoine).		Eau.

L'émétique ordinaire est un tartrate double de potassium et d'antimonyle (voyez notre *Chimie organique élémentaire*, p. 249).

On connaît un sulfate d'antimonyle $SO^4(SbO)^2$, un oxalate acide d'antimonyle $C^2O^4 \left\{ \begin{matrix} SbO, \\ H, \end{matrix} \right.$ etc.

L'antimoine peut aussi se substituer à l'hydrogène des acides, mais il donne des sels instables.

214. **Peroxyde d'antimoine** Sb^2O^4. — Ce corps, improprement appelé *acide antimonique*, se produit par l'action de l'air, à la chaleur rouge, sur l'oxyde d'antimoine Sb^2O^3. Il est pulvérulent, blanc jaunâtre. Par sa constitution, il est comparable au peroxyde d'azote Az^2O^4. Autrefois employé en médecine, il est aujourd'hui inusité.

215. **Acides antimoniques.** — En précipitant par l'eau le pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$, on obtient un précipité blanc, insoluble, qui est l'acide antimonique SbO^4H^3, constitué comme l'acide phosphorique PhO^4H^3 et l'acide arsénique AsO^4H^3. Cet acide est peu stable; séché seulement à 100°, il se convertit en acide pyroantimonique $Sb^2O^7H^4$. Il ne fournit pas d'antimoniates correspondants, et par l'action des alcalis donne immédiatement des pyroantimoniates. Dans l'action de l'acide azotique concentré sur l'antimoine, il se produit l'acide diméta-antimonique $Sb^2O^6H^2$. Ces trois acides, légèrement calcinés, donnent l'anhydride Sb^2O^5.

Ces composés ont peu d'intérêt; deux de leurs sels seulement ont reçu des applications : ce sont le méta-antimoniate acide de potassium $Sb^2O^6KH + H^2O$, et le pyroantimoniate de potassium acide $Sb^2O^7K^2H^3 + 6H^2O$.

Le *méta-antimoniate acide de potassium* $Sb^2O^6KH + H^2O$, que les anciens appelaient *antimoine diaphorétique lavé*, et que les formulaires désignent sous le nom très impropre d'*oxyde blanc d'antimoine*, est encore fréquemment prescrit comme contro-stimulant dans le traitement des pneumonies. Pour l'obtenir, on mélange une partie d'antimoine en poudre et deux parties d'azotate de potassium, et on les jette par petites portions dans un creuset porté au rouge et maintenu à cette température durant une demi-heure. On lave la masse refroidie à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, pour enlever l'azotite de potassium et le méta-antimoniate neutre. Le résidu est une poudre blanche, qui constitue l'antimoine diaphorétique lavé.

Le *pyroantimoniate acide de potassium* renferme $Sb^2O^7K^2H^2 + 6H^2O$; il correspond aux pyrophosphates; on s'en sert pour caractériser les sels de sodium, avec

lesquels il donne un précipité grenu. Il est aussi appelé, mais à tort, *méta-antimoniate*.

On prépare ce réactif en calcinant une partie d'antimoine avec quatre parties d'azotate de potassium, et fondant le produit de la réaction avec son poids de carbonate de potassium; le sel blanc ainsi formé est soluble dans l'eau, et cette solution précipite les sels de sodium.

216. **Sulfures d'antimoine.** — Le sulfure d'antimoine naturel, appelé *trisulfure, antimoine gris* ou *stibine* Sb^2S^3, séparé de sa gangue terreuse, est en masses radiées d'une structure cristalline. Il est cassant, opaque, d'un gris d'acier, d'un grand éclat métallique. Calciné au contact de l'air, il passe à l'état d'oxysulfure.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne du trichlorure d'antimoine et du gaz sulfhydrique :

$$Sb^2S^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2S.$$

Un courant d'hydrogène sulfuré dirigé dans une solution d'émétique donne un précipité jaune orangé de sulfure d'antimoine Sb^3S^3, soluble dans l'acide chlorhydrique et insoluble dans l'ammoniaque; ces deux caractères le distinguent du sulfure d'arsenic.

217. Le *pentasulfure d'antimoine* Sb^2S^5 s'obtient par l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur une solution acide de pentachlorure.

C'est une poudre jaune orangé, qui se dissout dans les alcalis en donnant des sulfoantimoniates, analogues aux arséniates dans lesquels l'oxygène serait remplacé par du soufre, et l'antimoine par de l'arsenic :

AsO^4K^3	SbS^4K^3
Arséniate de potassium.	Sulfoantimoniate de potassium.

Un de ces sulfoantimoniates est employé : c'est le *sulfoantimoniate de sodium* ou *sel de Schlippe* $SbS^4Na^3 + 9H^2O$. On abandonne pendant vingt-quatre heures un mélange de 18 parties de trisulfure d'antimoine, 3 p. 25 de soufre, 20 p. 5 de carbonate de sodium, 13 parties de chaux et 20 parties d'eau; on filtre, et l'on concentre; par le refroidissement, il se sépare de beaux cristaux jaune pâle de sulfoantimoniate de sodium.

218. Les *oxysulfures d'antimoine* sont des mélanges ou des combinaisons mal définies d'oxyde et de sulfure d'antimoine. Le *verre d'antimoine* obtenu par grillage à l'air du sulfure d'antimoine et fusion de l'oxysulfure est une masse brune et vitreuse. Par fusion du sulfure grillé avec du carbonate de potassium, on obtient un produit lourd, brun rouge, que les anciens appelaient *safran des métaux*. Ces deux produits sont employés dans la médecine vétérinaire, comme vermifuges et purgatifs.

219. Kermès. — Le kermès est un mélange d'oxyde et de sulfure d'antimoine, renfermant un peu d'antimonite et de sulfure de sodium.

On fait bouillir pendant deux heures une partie de sulfure d'antimoine, précipité avec 250 parties d'eau et 22 parties et demie de carbonate de sodium.

La liqueur, étant clarifiée par le repos et décantée, est abandonnée au refroidissement lent, à l'abri de la lumière. Le kermès se dépose en flocons d'un brun velouté.

Pour expliquer comment le kermès, insoluble dans l'eau, se dépose par le refroidissement d'une liqueur limpide, il faut se rendre compte des réactions qui se passent pendant sa préparation.

Par l'ébullition du sulfure d'antimoine avec le car-

bonate de sodium, il se forme d'abord du sulfure de sodium et de l'oxyde d'antimoine, et il se dégage de l'acide carbonique. Une autre partie du sulfure d'antimoine se dissout dans le sulfure de sodium, tandis que l'oxyde d'antimoine se dissout dans l'excès du carbonate de sodium. La liqueur est claire, parce que la solubilité de ces corps est plus grande à chaud qu'à froid. Par le refroidissement, le sulfure et l'oxyde d'antimoine dissous se précipitent en majeure partie, et c'est ce mélange retenant, en outre, un peu d'antimonite de soude qui constitue le kermès.

Dans les eaux mères décantées, il reste une certaine quantité de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine dissous à la faveur du sulfure de sodium. Quand on ajoute à ces eaux mères de l'acide chlorhydrique, qui décompose le sulfure de sodium, il se précipite un mélange rouge feu de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine; c'est ce mélange qu'on prescrit quelquefois sous le nom de *soufre doré d'antimoine.*

Le kermès est une poudre d'un brun velouté, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique en dégage de l'acide sulfhydrique et le convertit en chlorure d'antimoine.

Le kermès est journellement usité comme émétique et diaphorétique, à la dose de 5 à 20 centigrammes; à doses plus élevées, on le prescrit comme contro-stimulant dans le traitement des pneumonies aiguës.

220. Sous le nom de *cinabre d'antimoine*, on désigne un oxysulfure d'antimoine, d'une belle couleur rouge, qui est employé dans l'industrie des toiles et des papiers peints. On le prépare en ajoutant une solution acide de chlorure d'antimoine à une solution d'hyposulfite de sodium en excès et faisant bouillir le mélange.

221. **Chlorures d'antimoine.** — Le *trichlorure d'antimoine* $SbCl^3$ se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure Sb^2S^3 et par distillation du produit brut. C'est une masse solide cristalline, incolore, fondant à 72°, bouillant à 222°, s'altérant à l'humidité de l'air et prenant la consistance butyreuse : de là l'ancien nom de *beurre d'antimoine*. Soluble dans l'acide chlorhydrique et dans une petite quantité d'eau, il est décomposé par un excès d'eau froide, qui précipite une poudre blanche de chlorure d'antimonyle ou oxychlorure d'antimoine SbOCl.

L'eau chaude le décompose en donnant un précipité blanc qui est un mélange du même oxychlorure SbOCl et d'oxyde Sb^2O^3 ; c'est ce mélange que l'on désigne sous le nom de *poudre d'Algaroth*. Enfin des lavages prolongés décomposent complètement l'oxychlorure et le transforment en oxyde antimonieux Sb^2O^3.

Traité à froid par une solution de carbonate de sodium, le trichlorure d'antimoine donne l'hydrate antimonieux SbO^2H.

Le beurre d'antimoine tombé en déliquescence à l'air est liquide et sert comme caustique. Il agit avec promptitude et amène des eschares sèches et limitées : il est surtout utile pour la cautérisation des plaies étroites et sinueuses, comme celles qui proviennent de la morsure des serpents ou des animaux enragés.

La poudre d'Algaroth, autrefois employée en médecine, ne sert plus qu'à la préparation de l'émétique.

222. Le *pentachlorure d'antimoine* $SbCl^5$, obtenu par l'action d'un courant de chlore sur le trichlorure, est un liquide jaune, fumant, que la distillation décompose en chlore et trichlorure. Il est employé seulement dans les laboratoires comme agent chlorurant.

223. Les préparations antimoniales administrées à

l'intérieur sont le kermès et l'émétique. Pour leur action sur l'économie, et la recherche de l'antimoine dans les cas d'empoisonnement, voyez *Chimie organique élémentaire*, article ÉMÉTIQUE.

Il faut y ajouter qu'on peut aussi reconnaître les composés d'antimoine à l'aide de l'appareil de Marsh; les caractères des anneaux et des taches d'antimoine ont été indiqués précédemment (§ 206).

BISMUTH

224. Le bismuth, mentionné pour la première fois par Agricola dans les premières années du XVI^e^ siècle, se rencontre généralement à l'état natif et cristallisé dans les gisements argentifères de la Saxe et de la Bohême. Il se trouve aussi à l'état d'oxyde, de carbonate et de sulfure. Récemment, M. Ad. Carnot a découvert un gisement d'oxyde et de sulfure de bismuth en France, à Meymac, dans le département de la Corrèze.

On le sépare de sa gangue en fondant le bismuth natif à une température modérée, dans de grands tubes de fer inclinés; le métal fond et s'écoule par des orifices. Le bismuth du commerce est impur. On lui fait subir une première purification en le fondant avec de l'azotate de potassium, qui oxyde le soufre et l'arsenic; mais, pour l'avoir tout à fait débarrassé de substances étrangères, il faut le dissoudre dans l'acide azotique, précipiter la solution par l'ammoniaque, recueillir l'oxyde de bismuth mélangé de sous-azotate, et le réduire en le chauffant dans des creusets avec du flux noir, mélange de charbon et de carbonate de potassium que fournit la calcination de la crème de tartre en vase clos.

Le bismuth a l'apparence d'un métal; il est dur, cassant, brillant, blanc avec des reflets rougeâtres. Cristallisé par fusion, il se présente en trémies formées de rhomboèdres se rapprochant beaucoup du cube. Sa densité est de 9,8; il fond à 247°. Son poids moléculaire n'est pas connu; son poids atomique est de 210.

Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne l'attaquent que très peu à froid; l'acide azotique le dissout énergiquement et le transforme en azotate de bismuth. On le représente par le symbole Bi.

Le bismuth s'allie facilement aux métaux et communique aux alliages une grande fusibilité. L'*alliage de Newton*, fusible à 94°,5, est formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb et 3 parties d'étain. L'*alliage de d'Arcet*, fusible à 93°, renferme 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain.

225. Les composés oxygénés du bismuth correspondent à ceux de l'antimoine; nous en donnerons plus loin la liste comparative. Il suffit de remarquer ici que le bismuth, par ses combinaisons oxygénées, se rapproche des métaux. Ainsi, l'hydrate bismutheux BiO^2H, constitué comme l'hydrate antimonieux, fonctionne comme une base et jamais comme un acide. Les acides bismuthiques sont des acides faibles et peu stables.

226. Sels de bismuth. — Les sels fournis par le bismuth sont analogues à ceux de l'antimoine : tantôt un atome de bismuth remplace 3 atomes d'hydrogène des acides, tantôt c'est un groupe oxygéné, le *bismuthyle* BiO, analogue à l'antimonyle, qui se substitue à un atome d'hydrogène :

$SbCl^3$	SbO,Cl
Chlorure d'antimoine.	Chlorure d'antimonyle.

$BiCl^3$	BiO,Cl
Chlorure de bismuth.	Chlorure de bismuthyle.

Quand l'atome de bismuth fonctionne comme métal en se substituant à l'hydrogène des acides, il donne des sels plus stables que ceux d'antimoine. Des sels de bismuth, nous n'avons à considérer que les azotates.

L'acide azotique dissout le bismuth, et la liqueur fournit par concentration des prismes volumineux, incolores et transparents d'*azotate neutre de bismuth*. Ce corps est formé par la substitution d'un atome de bismuth triatomique à 3 atomes d'hydrogène de 3 molécules d'acide azotique. Celui-ci étant AzO^3H, l'azotate neutre de bismuth est représenté par la formule $(AzO^3)^3Bi$; il renferme 5 molécules d'eau de cristallisation.

Ce sel est décomposé par l'eau, qui retient de l'acide azotique, et précipite une poudre blanche, insoluble, de *sous-azotate de bismuth*, ou *azotate de bismuthyle* AzO^3,BiO, appelé vulgairement *blanc de fard*. On prépare d'ordinaire ce composé en dissolvant 1 partie de bismuth dans 3 parties d'acide azotique marquant 35° Baumé, concentrant la solution aux deux tiers et la versant alors dans 40 fois son poids d'eau. On ajoute ensuite un peu d'ammoniaque étendue pour terminer la précipitation; on lave le précipité par décantation, et on le fait sécher.

Il est insoluble dans l'eau. On le prescrit fréquemment en médecine, à des doses variant de 2 à 30 grammes pour combattre la diarrhée; on l'emploie aussi comme tonique dans les affections chroniques de l'estomac.

En présence de l'hydrogène sulfuré de l'intestin, il se convertit en sulfure de bismuth noir; aussi les selles des individus qui ont ingéré du sous-azotate de bismuth sont-elles colorées en noir.

Le sous-azotate de bismuth du commerce, souvent préparé avec du bismuth impur, peut renfermer du plomb et de l'arsenic; on constate la présence de ce dernier à l'aide de l'appareil de Marsh.

227. Lorsqu'on verse une solution d'azotate de bismuth $(AzO^3)^3Bi$ dans une solution de chlorure de sodium, on obtient un précipité blanc d'*oxychlorure de bismuth*, combinaison de chlorure de bismuthyle et d'hydrate bismutheux $BiOCl,BiO^2H$, employé comme fard sous le nom de *blanc de perle*.

Relations des éléments de la famille de l'azote.

228. L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth forment une famille naturelle, dont nous avons déjà indiqué quelques relations.

L'azote présente cependant avec les autres membres de la famille moins d'analogie que ceux-ci n'en ont entre eux; il forme, pour ainsi dire, un premier groupe dans cette famille, de même que l'oxygène, gazeux comme lui, se sépare un peu du groupe si naturel formé par le soufre, le sélénium et le tellure.

Si nous considérons les combinaisons hydrogénées de ces éléments, nous voyons qu'à l'exception du bismuth, tous fixent 3 atomes d'hydrogène. Ils fixent de même 3 atomes de chlore, et, quoique la formule du chlorure d'azote ne soit pas absolument certaine, il est probable que ce corps renferme $AzCl^3$.

AzH^3	PhH^3	AsH^3	SbH^3	
Gaz ammoniac.	Hydrogène phosphoré.	Hydrogène arsénié.	Hydrogène antimonié.	
$AzCl^3$?	$PhCl^3$	$AsCl^3$	$SbCl^3$	$BiCl^3$
Chlorure d'azote.	Trichlorure de phosphore.	Trichlorure d'arsenic.	Trichlorure d'antimoine.	Trichlorure de bismuth.

Ces cinq éléments, fixant 3 atomes d'hydrogène ou 3 atomes de chlore, sont donc *triatomiques*.

En outre, certains d'entre eux peuvent se combiner à un plus grand nombre d'atomes de chlore ou d'autres éléments monoatomiques comme le chlore : tel est le phosphore dans le pentachlorure $PhCl^5$, l'antimoine dans le pentachlorure $SbCl^5$; on ne connaît pas de pentachlorures d'azote, d'arsenic et de bismuth; mais l'ammoniaque AzH^3 se combine à l'acide chlorhydrique pour donner le chlorure d'ammonium AzH^4Cl, à l'acide iodhydrique pour donner l'iodure d'ammonium AzH^4I. Dans ces composés, l'azote, l'antimoine, le phosphore, fixant cinq éléments de même puissance de saturation que le chlore ou l'hydrogène, sont *pentatomiques*.

Il en résulte que les éléments de cette famille sont tantôt triatomiques, tantôt pentatomiques, suivant les circonstances dans lesquelles ils se trouvent. L'arsenic et le bismuth n'apparaissent comme éléments pentatomiques que dans quelques-uns de leurs dérivés oxygénés.

Les relations des éléments de la famille de l'azote ressortent encore de la comparaison de leurs dérivés oxygénés, comme le montre le tableau suivant :

Az^2O^3	Ph^2O^3	As^2O^3	Sb^2O^3	Bi^2O^3
Anhydride azoteux.	Anhydride phosphoreux.	Anhydride arsénieux.	Anhydride antimonieux.	Oxyde de bismuth.
»	PhO^3H^3	AsO^3H^3	»	»
	Acide phosphoreux.	Acide arsénieux dans les sels.		
AzO^2H	»	»	SbO^2H	BiO^2H
Acide azoteux.			Hydrate antimonieux.	Hydrate bismutheux.

Az^2O^5 Anhydride azotique.	Ph^2O^5 Anhydride phosphorique.	As^2O^5 Anhydride arsénique.	Sb^2O^5 Anhydride antimonique.	Bi^2O^5 Anhydride bismuthique.
»	PhO^4H^3 Acide phosphorique.	AsO^4H^3 Acide arsénique.	SbO^4H^3 Acide antimonique.	»
»	$Ph^2O^7H^4$ Acide pyro-phosphorique.	$As^2O^7H^4$ Acide pyro-arsénique.	$Sb^2O^7H^4$ Acide pyro-antimonique.	$Bi^2O^7H^4$ Acide pyro-bismuthique.
»	$Ph^2O^6H^2$ Acide méta-phosphorique.	$As^2O^6H^2$ Acide méta-arsénique.	$Sb^2O^6H^2$ Acide méta-antimonique.	$Bi^2O^6H^2$ Acide méta-bismuthique.
AzO^3H Acide azotique.	PhO^3H Acide monométaphosphorique.	»	»	»
Az^2O^4 Peroxyde d'azote.	»	»	Sb^2O^4 Peroxyde d'antimoine.	Bi^2O^4 Peroxyde de bismuth.

A l'inspection de ce tableau, on voit que :

1° Les anhydrides de la formule R^2O^3 (R étant un quelconque des cinq éléments) existent pour tous les métalloïdes de la famille de l'azote.

2° Ces anhydrides peuvent donner deux séries d'hydrates, suivant qu'ils se dédoublent en fixant 3 molécules ou 1 molécule d'eau :

$$\underset{\text{Anhydride phosphoreux.}}{Ph^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{2PhO^3H^3}$$

$$\underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide azoteux.}}{2AzO^2H}$$

Les hydrates de la première formule n'existent qu'avec le phosphore et l'arsenic, et encore l'acide arsénieux normal n'est connu que dans ses sels.

Quant aux autres, ils ont le caractère acide de moins en moins prononcé; l'acide azoteux est un véritable acide; l'hydrate antimonieux est tantôt un acide faible, tantôt une base faible; l'hydrate bismutheux se comporte seulement comme une base.

3° Les anhydrides de la formule R^2O^5 existent pour les cinq éléments; en fixant de l'eau, ils peuvent donner divers acides, dont la série n'est complète que pour le phosphore. De même, leur caractère acide diminue à mesure qu'on s'approche du bismuth. L'acide dimétabismuthique n'a les propriétés d'un acide qu'à un faible degré, et le bismuth, par ses réactions, est intermédiaire entre les métaux et les métalloïdes. Ceci prouve qu'il est impossible de marquer une délimitation rigoureuse entre ces deux classes de corps simples.

CHAPITRE XII

BORE — CARBONE — SILICIUM

Bore. — Acide borique. — Carbone. — Diamant. — Graphite. Houille. — Charbon de bois. — Charbon animal. — Propriétés physiques des charbons. — Propriétés chimiques du carbone. — Acide carbonique. — Oxyde de carbone. — Sulfure de carbone. — Silicium. — Acide silicique. — Classification des métalloïdes. — Atomicité.

BORE

229. Élément triatomique et se rapprochant du bismuth par ce caractère, le bore s'en éloigne par les propriétés de ses composés; il a plus d'analogies avec le silicium; mais, comme il fixe 3 atomes de chlore, tandis que l'atome de silicium en fixe 4, il ne peut être réuni à cet élément, et le bore à lui seul doit former une famille.

Le bore se trouve dans la nature combiné à l'oxygène à l'état d'acide borique. Gay-Lussac et Thénard l'ont isolé les premiers.

On l'obtient en chauffant au rouge l'anhydride borique avec le potassium :

$2Bo^2O^3$	+	$3K$	=	$3BoO^2K$	+	Bo
Anhydride borique.		Potassium.		Borate de potassium.		Bore.

C'est une poudre verdâtre, infusible, brûlant à l'air à une température peu élevée, en se transformant en

anhydride borique. Traité par le chlore, il s'y combine et donne le *chlorure de bore* $BoCl^3$, liquide incolore, mobile, bouillant à 17°.

Le poids atomique du bore, déduit de l'analyse et de la densité de vapeur du chlorure de bore, est égal à 11; mais, ainsi que le carbone et le silicium, sa chaleur spécifique n'est pas en rapport avec ce poids atomique.

En chauffant à une très haute température de l'anhydride borique avec de l'aluminium, Wœhler et H. Deville ont obtenu un borure d'aluminium, renfermant une petite quantité de carbone combiné; ce corps avait été d'abord considéré comme du bore cristallisé, et appelé *bore adamantin.*

Ce borure d'aluminium cristallise en effet dans les mêmes formes que le diamant; il se présente en octaèdres réguliers, quelquefois incolores et plus généralement colorés en jaune brun, d'une densité de 2,68, très réfringents, très durs, rayant facilement le corindon et pouvant même rayer le diamant. Il ne brûle dans l'air ou dans l'oxygène qu'à une température très élevée.

230. **Acide borique** BoO^3H^3. — L'acide borique fut découvert en 1702 par Homberg. Il se trouve libre ou à l'état de sel acide de sodium (borax) dans un grand nombre de lacs et de sources minérales.

Longtemps on l'a extrait du borax des Indes; aujourd'hui, on le tire de petits lacs de la Toscane (*lagoni*). Il y est amené par des jets de vapeur, appelés *suffioni*, qui sortent des crevasses du sol, et abandonnent à l'eau froide des lagoni l'acide borique entraîné.

Pour extraire l'acide borique, on élève, autour des fissures d'où sortent les jets de vapeur, de petits murs disposés de manière à former des bassins qu'on étage

les uns au-dessus des autres. L'eau de source, arrivant dans un de ces bassins et recevant les vapeurs d'un des suffioni qui lui abandonnent de l'acide borique, passe dans un second bassin, où elle reçoit une nouvelle quantité d'acide borique, puis dans un troisième, et ainsi de suite jusqu'à ce que cette eau soit assez riche en acide borique pour marquer 1°,3 à l'aréomètre de Baumé. On laisse alors reposer le liquide, on le décante et on l'évapore dans des chaudières en plomb chauffées par des suffioni trop pauvres en acide borique pour être utilisés directement.

Les lagoni de la Toscane fournissent actuellement 750 000 kilogrammes d'acide borique.

231. L'acide borique est cristallisé en paillettes d'une densité de 1,48. Il se dissout dans 35 parties d'eau à 10°, et 12 parties 1/2 seulement à 100°. Quand sa solution est soumise à l'ébullition, les vapeurs d'eau entraînent une petite quantité d'acide borique. Cette solution colore à froid le papier bleu de tournesol en rouge vineux; mais, saturée à l'ébullition, elle le colore en rouge vif, comme le font les acides énergiques.

L'acide borique se dissout dans l'alcool. La solution brûle avec une flamme verte. Soumis à l'action de la chaleur, il devient anhydre au rouge sombre et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse d'anhydride borique Bo^2O^3.

Il est déplacé des solutions de ses sels par les acides les plus faibles; mais, à une température élevée, en raison de sa fixité, il déplace la plupart des acides.

L'acide borique est employé à la préparation du borax, dont nous parlerons en traitant des sels de sodium, de la crème de tartre soluble ou tartrate double de potassium et de boryle, dans lequel un

groupe BoO, appelé *boryle*, se comporte comme l'antimonyle dans l'émétique. (Voyez *Chimie organique élémentaire.*)

On se sert des solutions d'acide borique pour imprégner les mèches des bougies; pendant la combustion, l'acide borique se combine aux cendres laissées par la mèche et forme avec elles une petite perle vitreuse.

CARBONE

232. Le carbone est l'élément qui se présente sous le plus d'états allotropiques différents; ce n'est que par l'analyse de ses produits de combustion qu'on est arrivé à reconnaître l'identité chimique de ce corps, s'offrant sous tant d'aspects divers, diamant, graphite, noir de fumée, anthracite, etc.

A l'état naturel, le carbone pur constitue le diamant et le graphite. L'anthracite, le lignite et les divers charbons de terre fournis par la nature, ainsi que les charbons artificiels, sont essentiellement formés par du carbone, plus ou moins mélangé de matières étrangères.

233. Diamant. — Lavoisier, en brûlant du diamant dans de l'oxygène, constata le premier sa transformation en acide carbonique; Humphry Davy montra que le diamant est du carbone pur en mesurant le volume d'acide carbonique produit.

Le diamant est transparent, d'un éclat particulier appelé *adamantin*, inodore, insipide, ordinairement incolore, quelquefois présentant une coloration jaune ou brune. Sa densité est de 3,52 à 3,55; sa dureté et son pouvoir réfringent sont supérieurs à ceux de tous les autres corps. Il se rencontre disséminé dans les sables d'alluvion, à Bornéo, au Brésil, au Cap, dans

l'Inde, dans la Sibérie : on le recueille par lavage de sables diamantifères.

Il cristallise naturellement en octaèdres, en cubes ou en dodécaèdres rhomboïdaux ; ordinairement, il est recouvert d'une croûte terreuse plus ou moins adhérente.

L'éclat du diamant est plus grand lorsqu'il est taillé, c'est-à-dire que ses facettes sont multipliées artificiellement par la taille. Les anciens ne connaissaient que les diamants bruts ; c'est seulement au milieu du xv^e^ siècle que la taille fut inventée par Louis de Berquem, de Bruges.

Le diamant, étant le plus dur de tous les corps, n'est usé que par sa propre poussière. On se procure cette poussière, appelée *égrisée*, par l'usure réciproque de certaines espèces de diamants défectueux et impropres à la taille. L'égrisée se vend 6000 fr. le kilogramme.

On pratique la taille des diamants en les maintenant contre une plate-forme tournante en fer, recouverte d'égrisée délayée dans l'huile.

Les diamants se taillent en roses ou en brillants ; le diamant taillé en rose présente à son sommet une pyramide à facettes triangulaires et une base large et plate destinée à être embrassée dans une monture pleine en or ou en argent.

La taille en brillant offre à la partie supérieure une table entourée de facettes triangulaires et de facettes à losanges. La partie inférieure est une pyramide garnie de facettes. Les brillants se montent à jour ; ils ont plus d'éclat que les roses.

En raison de leur rareté, des frais qu'exige la taille et de la perte qu'elle produit, les diamants sont d'un prix élevé. On les estime d'après leur poids. L'unité de poids adoptée est le *karat*, correspondant à 20 cen-

tigrammes et demi. Un diamant brut est estimé 48 fr. le karat, s'il ne dépasse pas ce poids; au-dessus d'un karat, on estime les diamants par le carré de leur poids multiplié par 48. Ainsi un diamant brut de deux karats ou 41 centigrammes vaut 192 fr. Une fois taillés, les diamants ont une valeur bien plus considérable et qui s'élève à 2 ou 300 fr. le karat, suivant la beauté de la pierre.

Le poids des diamants est généralement peu élevé; on n'en connaît que quelques-uns pesant plus de 100 karats (20 gr. 5); tels sont celui du radjah de Bornéo, qui pèse 64 grammes; le *Grand-Mogol*, qui pèse 56 grammes et est estimé 11 millions; le *Régent*, qui appartient à la France et pèse 27 grammes : il est estimé 8 millions, etc.

Comme toutes les variétés de carbone, le diamant chauffé à l'abri de l'air est infusible aux plus violents feux de forge; exposé à la température développée par une batterie de cent éléments Bunsen, il fond et se change en une matière noire ressemblant au graphite.

Chauffé à l'air, le diamant brûle vers le point de fusion de l'argent et se convertit en gaz carbonique.

234. Le graphite ou plombagine est une variété de charbon naturel, qui cristallise en tables hexagonales. Il est opaque, d'un gris d'acier, d'un éclat métallique, gras et tendre au toucher. Il tache les doigts et laisse une trace noire sur le papier. Sa densité est comprise entre 2,14 et 2,73.

Il se trouve en amas, à une profondeur variable, dans les terrains d'ancienne formation; on exploite actuellement le gisement de Marniski, dans la Sibérie orientale.

Le charbon se dissout dans la fonte en fusion et y cristallise sous forme de graphite par le refroidissement;

pour obtenir le charbon cristallisé, semblable au graphite, on dirige sur de la fonte au rouge un courant de vapeur de chlorure de carbone. Le chlore s'empare du fer et forme avec lui une combinaison volatile, et le carbone du chlorure se dissout dans l'excès de fonte, d'où il se sépare à l'état cristallisé.

Le graphite sert à la fabrication des crayons ordinaires; on l'emploie pour vernir le plomb de chasse, enduire les objets de fer et de fonte, comme tuyaux de poêle, fourneaux, afin de les préserver de l'oxydation.

235. ANTHRACITE, HOUILLE, LIGNITE. — *L'anthracite* se présente sous l'aspect de masses noires, brillantes, compactes, renfermant 90 à 92 pour 100 de carbone pur. Il ne brûle qu'à une température élevée et sa combustion n'a lieu qu'en grande masse. Aussi est-il difficile à allumer, mais il produit une chaleur très forte et est employé comme combustible industriel dans diverses localités.

La *houille* est un charbon de terre que l'on rencontre dans les terrains de transition et dont il existe des gisements considérables dans certaines régions.

Elle renferme des matières minérales, et fournit depuis 1 jusqu'à 10 pour 100 de cendres, suivant sa provenance. Il est inutile de rappeler les usages importants de la houille, qui sert comme combustible principal dans les foyers des machines à vapeur et dont la distillation fournit, outre le gaz d'éclairage, des sels ammoniacaux, de la benzine, du toluène, du phénol, etc.

La houille paraît résulter de la carbonisation lente de végétaux enfouis profondément dans le sol; on la rencontre dans les terrains de sédiment.

Le *lignite* se rapproche de la houille; c'est un charbon fossile, qui a encore conservé la forme du végétal dont il provient. Certaines variétés de lignite

sont noires, brillantes, assez dures pour être travaillées au tour et employées à la fabrication de divers petits bijoux; on les désigne sous le nom de *jais*, *jayet* ou *ambre noir*.

236. **Charbons artificiels.** — Toutes les fois qu'on détruit une matière carbonée végétale ou animale en la soumettant à l'action d'une forte chaleur, elle laisse du charbon plus ou moins mélangé de substances étrangères; c'est là l'origine de tous les charbons artificiels, charbon de bois ordinaire, coke, noir de fumée, noir animal. Si l'on veut se procurer du charbon artificiel pur, on a recours à la destruction de matières organiques exemptes de matières minérales; on prépare ordinairement du carbone pur, amorphe, brillant, boursouflé, en calcinant le sucre en vases clos, à une température rouge.

237. Coke, charbon de cornues. — La houille étant soumise à la distillation, une partie du carbone se combine à l'hydrogène pour fournir du gaz d'éclairage et un goudron complexe. Il reste dans les cornues un charbon dur, cassant, qui constitue le coke, se présentant en masses boursouflées, brillantes, d'un gris métallique, si la distillation a été rapide, et formant des masses volumineuses, très compactes, si la distillation a été conduite lentement.

Le coke est d'une difficile combustion; il ne brûle qu'en grande masse, et sa combustion doit être activée par un courant d'air. A volume égal, il donne plus de chaleur que la houille; aussi lui est-il préféré dans diverses opérations industrielles. Comme il ne renferme que du charbon et des cendres et ne contient plus d'hydrogène, il brûle presque sans flamme et ne répand pas l'odeur désagréable de la houille.

Outre le coke, on trouve sur les parois des cornues

des appareils à gaz un dépôt cohérent de charbon provenant de la décomposition partielle des carbures d'hydrogène qui, produits par la distillation de la houille, ont rencontré les parois chauffées au rouge des cornues. Ce charbon, appelé *charbon de cornues*, est à peu près chimiquement pur. Il est noir, brillant, presque aussi dur que le diamant, et se travaille avec facilité. On le taille en prismes ou en cylindres qui forment les pôles positifs des piles de Bunsen; on en fait également des creusets complètement infusibles.

238. CHARBON DE BOIS, NOIR DE FUMÉE. — Le bois renferme du carbone uni à l'oxygène et à l'hydrogène, et des matières minérales. Quand il est brûlé au contact de l'air, les matières minérales restent seules : ce sont les cendres. Si l'on empêche l'accès de l'air, l'hydrogène et l'oxygène se dégagent en partie à l'état d'eau, en partie combinés au charbon pour donner des produits volatils, acide carbonique, oxyde de carbone, carbures d'hydrogène, acide acétique, esprit de bois; mais la plus grande partie du charbon reste après la calcination, conservant encore la forme du bois qui l'a fourni.

On carbonise le bois dans les forêts en disposant les bûches en meules, recouvertes de feuilles, de débris de végétaux, puis d'une couche de terre ou de gazon; au centre de la meule, on laisse une ouverture descendant jusqu'au sol et faisant l'office de cheminée, et l'on ménage à la partie inférieure des évents de manière qu'il puisse s'établir un courant d'air suffisant pour la combustion; on allume la meule en jetant du bois enflammé dans la cheminée; aussitôt que la flamme sort par cette ouverture, on la recouvre d'une plaque de gazon et on ouvre des évents sur le côté pour donner cours aux produits de la combustion. Quand

par les évents il arrive une flamme claire et transparente, on les ferme avec de la terre, et on en ouvre de nouveaux. L'opération continue ainsi jusqu'à ce que toute la masse soit incandescente. Il faut alors recouvrir entièrement la meule de terre pour arrêter la combustion et éteindre le charbon.

Ce procédé fournit en charbon 18 à 20 pour 100 du poids du bois employé.

On peut aussi opérer la carbonisation dans de grands cylindres en tôle chauffés; les frais de main-d'œuvre sont plus considérables, et le charbon, étant plus poreux, est de qualité inférieure, mais on retire plus de charbon pour une même quantité de bois, et on recueille en outre les produits de la distillation, qui consistent en alcool méthylique impur et en acide acétique.

Le charbon de bois bien préparé est dur, compact, sonore, d'une cassure brillante; les parties incomplètement carbonisées ou *fumerons* ont une couleur terne et donnent de la fumée en brûlant.

239. Le *noir de fumée* est le charbon léger, très fin, qu'on obtient en condensant la fumée fournie par la combustion incomplète des matières résineuses ou grasses; il est impur, renferme des cendres et des substances huileuses et résineuses. Il sert à la peinture en bâtiments et à la fabrication des encres d'imprimerie.

240. Charbon animal. — C'est un mélange de charbon, de phosphate et de carbonate de chaux provenant de la calcination des os en vases clos; il est très impur et renferme 70 à 80 pour 100 de matières minérales.

241. *Propriétés physiques des charbons.* — Les charbons, grâce à leur porosité, possèdent la propriété

d'absorber les gaz, surtout quand ils viennent d'être calcinés. Si l'on éteint un morceau de charbon incandescent dans le mercure et qu'on l'introduise dans une cloche pleine de gaz ammoniac renversée sur le mercure, le gaz sera entièrement absorbé en quelques minutes, et le mercure remontera dans la cloche. Le charbon retient énergiquement les gaz absorbés; il ne les perd qu'à 100 ou 150° ou dans le vide. Les gaz sont d'autant plus facilement absorbés qu'ils sont plus solubles dans l'eau : ainsi un volume de charbon de bois absorbe 90 volumes de gaz ammoniac, 85 de gaz chlorhydrique et 55 de gaz sulfhydrique.

Le pouvoir absorbant du charbon dépend de sa porosité : aussi le charbon de bois l'a-t-il au plus haut degré, tandis que l'anthracite, la plombagine, le coke ne le possèdent que faiblement.

Les propriétés absorbantes du charbon, signalées par Fontana, le font employer comme désinfectant; c'est Lowitz, chimiste russe, qui, le premier, l'employa pour désinfecter les eaux. Une eau croupie, chargée de gaz infects, perd son odeur désagréable par la filtration sur le charbon de bois, qui, en raison de cette propriété, est employé dans la construction des filtres.

Le charbon est également un antiputride; non seulement il enlève l'odeur des viandes qui ont subi un commencement d'altération, mais encore il empêche et arrête la putréfaction. M. Stenhouse admet que les miasmes putrides sont oxydés dans les pores du charbon par la grande quantité d'oxygène qui s'y trouve condensé, et qu'ils sont ainsi transformés en produits inoffensifs et inodores.

Le charbon absorbe aussi les matières colorantes d'un grand nombre de liquides végétaux et animaux, ainsi que l'avait vu Lowitz. Figuier a constaté que cette

propriété appartient surtout au charbon animal. Une solution de cochenille filtrée sur du charbon animal passe incolore; mais la matière colorante est simplement retenue, sans qu'il y ait de combinaison. Si l'on reprend le charbon animal par une solution alcaline, celle-ci s'empare de la matière colorante, l'enlève au charbon et devient d'un beau rouge.

On consomme de grandes quantités de noir animal dans l'industrie pour la décoloration des sirops de sucre. Les résidus des raffineries sont employés comme engrais; ils sont utiles à la végétation en raison des phosphates et des matières azotées qu'ils renferment.

Quand le charbon animal a absorbé une certaine quantité de matière colorante, il peut être revivifié par une nouvelle calcination qui détruit la substance organique.

242. *Propriétés chimiques du carbone.* — Quelle que soit son origine, le carbone présente toujours les mêmes propriétés chimiques. Chauffé au contact de l'air, il se convertit en gaz carbonique CO^2 si l'oxygène est en excès, et en oxyde de carbone CO si l'oxygène est en quantité insuffisante.

Toutes les variétés du carbone sont fixes et infusibles.

A la température rouge, le carbone se combine au soufre et donne le sulfure de carbone CS^2.

Mélangé avec un alcali, il absorbe au rouge l'azote pour se convertir en cyanure.

Enfin, quand on produit l'arc voltaïque entre deux pointes de charbon pur, dans une atmosphère d'hydrogène, il y a combinaison directe du carbone et de l'hydrogène, et production d'un carbure d'hydrogène gazeux, l'acétylène C^2H^2 (Berthelot).

Le carbone ne s'unit pas directement aux autres

éléments. Avec un grand nombre de corps oxygénés, il agit en leur enlevant tout ou partie de leur oxygène; nous avons vu que l'acide sulfurique chauffé avec du charbon le convertit en gaz carbonique et passe lui-même à l'état de gaz sulfureux.

L'acide phosphorique, l'acide arsénieux, les oxydes d'antimoine, de bismuth, chauffés avec le charbon, sont réduits en phosphore, arsenic, antimoine, bismuth. De toutes les combinaisons oxygénées des métalloïdes, il n'y a que l'anhydride borique et la silice qui soient inattaquables par le charbon.

L'eau dirigée sur du charbon chauffé au rouge est décomposée; il se dégage un mélange d'hydrogène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

243. *Poids atomique du carbone.* — Le poids moléculaire du carbone n'est pas connu. Son poids atomique, déduit de l'analyse des composés carbonés dont on a déterminé la densité de vapeur, est égal à 12.

Le carbone, comme le bore et le silicium, fait exception à la loi de Dulong et Petit. Les chaleurs spécifiques de ces éléments n'ont aucune relation avec les poids atomiques déduits des considérations chimiques, qui sont plus certaines.

Cette différence entre les poids atomiques fournis par l'analyse des molécules carbonées volatiles et ceux auxquels conduisent les chaleurs spécifiques vient de ce que la loi de Dulong et Petit ne s'applique qu'aux chaleurs spécifiques déterminées à des températures également éloignées du point de fusion des corps. Or le bore, le silicium, le carbone, ayant un point de fusion si élevé que nous ne sommes pas arrivés à les fondre, leurs chaleurs spécifiques ne sont pas prises dans des conditions comparables à celles des autres éléments.

Si l'on détermine la chaleur spécifique du carbone à 500° et à 800°, on voit qu'elle va en augmentant et qu'elle tend de plus en plus à se rapprocher du chiffre théorique.

Composés oxygénés du carbone.

244. Acide carbonique. — La combustion du charbon dans un excès d'oxygène donne naissance au gaz carbonique CO^2. Ce corps est aussi appelé acide carbonique, mais ce n'est qu'un anhydride de l'acide normal CO^3H^2 très peu stable, et qui aussitôt qu'on le met en liberté se dédouble en eau H^2O et anhydride carbonique CO^2. A l'acide carbonique normal CO^3H^2 correspondent des sels neutres et des sels acides :

$CO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$	$CO\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$
Bicarbonate de sodium.	Carbonate neutre de sodium.

245. *Etat naturel.* — Le gaz carbonique CO^2, plus ordinairement appelé acide carbonique, se rencontre en abondance dans la nature, soit combiné avec les alcalis (carbonates), soit libre, se dégageant des fissures du sol et des volcans en activité. Toutes les eaux potables en contiennent en solution; quelques-unes, comme les eaux de Vichy, de Seltz, en sont tellement riches qu'elles moussent à l'air.

Il se produit de l'acide carbonique en grande quantité par la respiration, par la combustion du charbon et des matières carbonées qui servent à l'éclairage et au chauffage [1], par la fermentation alcoolique, ainsi

1. Un homme adulte brûle 13 grammes de charbon par heure et exhale environ 24 litres, c'est-à-dire 47 grammes d'acide car-

que par la décomposition ignée des carbonates, comme dans la fabrication de la chaux par décomposition de son carbonate.

Dans les laboratoires ou dans l'industrie, on se procure l'acide carbonique en traitant, par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, le carbonate de chaux, si répandu dans la nature (craie, marbre blanc, pierre à bâtir).

CO^3Ca	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	H^2O	+	CO^2
Carbonate de chaux.		Acide chlorhydrique.		Chlorure de calcium.		Eau.		Gaz carbonique.

246. *Propriétés.* — Le gaz carbonique est incolore, beaucoup plus dense que l'air, car sa densité est de 1,5421 : un litre d'acide carbonique pèse 1 gr. 966. En raison de cette densité, lorsqu'il se produit dans un lieu clos ou dont la ventilation est insuffisante, il s'accumule à la partie inférieure de l'atmosphère, comme dans les puits, les grandes cuves où le vin a fermenté. Les phénomènes qu'on observe dans la grotte dite du Chien, près de Naples, sont dus à la même cause; un homme s'y promène impunément, tandis qu'un chien y est asphyxié, la couche d'acide carbonique accumulée à la partie inférieure étant plus élevée que la taille du chien et n'atteignant pas celle de l'homme.

Le gaz carbonique n'est pas permanent; il se liquéfie sous la pression de 36 atmosphères en un liquide incolore; en se volatilisant, l'acide carbonique liquide emprunte une telle quantité de chaleur, que la température s'abaisse à — 78°, et qu'une partie de l'acide

bonique. Dans une heure, un bec de gaz d'éclairage, débitant 158 litres de gaz, fournit 128 litres d'acide carbonique; 10 grammes de bougie versent dans l'air 14 litres d'acide carbonique.

lui-même se solidifie en une matière légère et blanche comme de la neige. Écrasé entre les doigts, l'acide carbonique solide désorganise la peau, comme le ferait un fer rouge; mélangé avec de l'éther, il produit un abaissement de température de 100° au-dessous de zéro qui permet de solidifier un kilogramme de mercure en quelques minutes.

Le gaz carbonique est soluble dans l'eau, qui en dissout son volume à la température et à la pression ordinaires; cette solubilité augmente avec la pression et à peu près proportionnellement à celle-ci. Les boissons gazeuses artificielles sont des liquides saturés, sous une forte pression, de gaz carbonique, qui s'en échappe avec effervescence aussitôt que la pression diminue. A l'ébullition, ces solutions perdent tout leur acide carbonique; c'est pourquoi l'eau ordinaire, qui contient toujours un peu de carbonate de chaux dissous par l'acide carbonique, le laisse déposer à 100°. Ce carbonate calcaire forme la majeure partie des dépôts solides qui se fixent aux parois des chaudières à vapeur.

Les solutions aqueuses de gaz carbonique ont une saveur aigrelette qui fait rechercher les eaux gazeuses comme boissons rafraîchissantes; elles colorent en rouge le papier bleu de tournesol.

Un courant de gaz carbonique dirigé dans de l'eau de chaux donne un précipité de carbonate de chaux, qui disparaît par un excès de gaz en passant à l'état de bicarbonate de chaux qui est soluble.

Dirigé dans un tube de porcelaine rempli de charbon et chauffé au rouge, il se transforme en oxyde de carbone :

CO^2	+	C	=	2CO
Acide carbonique.		Charbon.		Oxyde de charbon.

Le volume de l'oxyde de carbone produit est double de celui du gaz carbonique.

Lorsqu'une atmosphère est chargée de ce gaz, elle est impropre à la combustion et à la respiration; une bougie allumée s'y éteint. Pour rendre respirable une telle atmosphère, on doit en chasser le gaz carbonique, soit par la ventilation, soit en jetant dans l'espace clos des quantités notables de lait de chaux qui absorde l'acide carbonique.

246 *bis*. ACTION DU GAZ CARBONIQUE SUR L'ORGANISME. — On a cru longtemps que le gaz carbonique est simplement irrespirable, mais qu'il n'agit pas sur l'organisme. Les expériences de M. Claude Bernard ont démontré que le gaz carbonique est délétère par lui-même, car des oiseaux ne tardent pas à périr asphyxiés lorsqu'ils sont plongés dans une atmosphère plus riche en oxygène que l'air ordinaire, mais renfermant 13 p. 100 d'acide carbonique. L'asphyxie serait due non au manque d'oxygène, mais à la surabondance d'acide carbonique dans le sang veineux, qui ne peut s'en débarrasser dans un milieu déjà riche en acide carbonique.

Le gaz carbonique est également absorbé par la peau; des oiseaux périssent lorsque leur corps est plongé dans du gaz carbonique, tandis que leur tête se trouve dans l'air ordinaire. Ils présentent des symptômes d'excitation bientôt suivie d'insensibilité.

Le gaz carbonique a été essayé comme anesthésique, mais son emploi ne présente aucun avantage.

247. CARBONATES. — L'acide carbonique donne naissance à deux séries de sels, il est bibasique; le carbonate neutre de potasse est CO^3K^2; le bicarbonate ou carbonate acide est $CO^3KH = CO\begin{cases} OK \\ OH \end{cases}$. Tous les carbonates sont décomposés par les acides avec dégage-

ment de gaz carbonique; les carbonates alcalins sont solubles dans l'eau, indécomposables par la chaleur : les carbonates terreux et métalliques se décomposent en acide carbonique et en oxydes terreux ou métalliques par la calcination; ils sont insolubles dans l'eau. Les bicarbonates sont solubles, ils se transforment en carbonates neutres par l'ébullition de leur solution aqueuse :

$$2\left(Co\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.\right) = Co\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + CO^2 + H^2O$$

Bicarbonate de potasse. — Carbonate neutre. — Gaz carbonique. — Eau.

248. **Oxyde de carbone** CO (*carbonyle*). — On prépare ce corps, véritable radical de l'acide carbonique :

1° En chauffant dans un ballon de l'acide oxalique avec 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique, et dirigeant le gaz dans un flacon renfermant une solution de potasse pour retenir l'acide carbonique; l'acide oxalique se décompose en eau, acide carbonique et oxyde de carbone :

$$C^2O^4H^2 = H^2O + CO^2 + CO$$

Acide oxalique. — Eau. — Gaz carbonique. — Oxyde de carbone.

2° En chauffant du ferrocyanure de potassium pulvérisé avec 8 à 10 fois son volume d'acide sulfurique concentré; l'acide cyanhydrique qui se forme est décomposé, par l'excès d'acide sulfurique, en oxyde de carbone et sulfate d'ammoniaque :

$$2CAzH + SO^4H^2 + 2H^2O = SO^4(AzH^4)^2 + 2CO$$

Acide cyanhydrique. — Acide sulfurique. — Eau. — Sulfate d'ammoniaque. — Oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone se forme toutes les fois que le charbon brûle en présence d'une quantité insuffisante d'air. Il est gazeux, incolore, inodore, permanent; il brûle avec une flamme bleue en produisant de l'acide carbonique. Cette affinité de l'oxyde de carbone pour l'oxygène est telle, qu'à une température élevée il se comporte comme réducteur à l'égard des oxydes métalliques; aussi prend-il part aux phénomènes qui se passent dans les hauts fourneaux en enlevant l'oxygène à l'oxyde de fer. Chauffé à 100° en vase clos avec la potasse caustique, il s'y combine; on a réalisé ainsi la synthèse de l'acide formique (Berthelot) :

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Formiate de potasse.}}{CHO^2K}$$

Sous l'influence des rayons solaires, il s'unit au chlore, en donnant du chlorure de carbonyle ou oxychlorure de carbone $COCl^2$; la formule de ce corps montre que l'oxyde de carbone CO est un groupement diatomique.

Une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux absorbe facilement l'oxyde de carbone.

Pour doser l'oxyde de carbone dans l'air, on dirige un volume donné d'air préalablement privé de gaz carbonique, dans un tube de verre chauffé au rouge et plein d'oxyde de cuivre, en communication avec un tube de Liebig rempli de potasse et dont le poids est connu.

L'oxyde de carbone est alors transformé par l'oxyde de cuivre en acide carbonique qui est recueilli par le tube de Liebig; l'augmentation de poids de ce tube indique la quantité d'acide carbonique provenant de la transformation de l'oxyde de carbone, et par suite le poids de celui-ci.

249. L'oxyde de carbone est délétère; un lapin succombe au bout de vingt-trois minutes dans une atmosphère chargée d'un 15e de son volume d'oxyde de carbone. Il est le principal agent de l'empoisonnement dans les asphyxies causées par le charbon.

Claude Bernard a expliqué le mécanisme de cet empoisonnement, il a fait voir que l'oxyde de carbone a plus d'affinité que l'oxygène pour l'hémoglobine, matière colorante rouge des globules du sang; si l'on agite en effet du sang avec de l'oxyde de carbone, celui-ci déplace l'oxygène volume à volume.

M. Gréhant a reconnu que le sang d'un animal vivant absorbe de l'oxyde de carbone lorsque la proportion de ce gaz dans l'air est égale à $\frac{1}{1000^e}$, à $\frac{1}{2000^e}$ et même à $\frac{1}{4000^e}$, mais la mort n'a lieu que par des proportions plus grandes. Un chien meurt dans un mélange qui renferme $\frac{1}{250^e}$ d'oxyde de carbone. Lorsqu'un animal, partiellement empoisonné par l'oxyde de carbone, respire ensuite de l'air pur, l'oxyde de carbone est éliminé en nature par les poumons, mais ne l'est complètement qu'après plusieurs heures (Gréhant).

250. *Chlorure de carbonyle* $COCl^2$. — Volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone s'unissent sous les rayons directs du soleil, en donnant le chlorure de carbonyle ou oxychlorure de carbone. Celui-ci n'est liquéfiable que lorsqu'il est absolument pur; il bout alors à 8° et se convertit en un gaz d'une odeur suffocante, se comportant à l'égard des réactifs comme un chlorure d'acide; avec l'eau, il se décompose en acide carbonique et en acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{COCl^2} + \underset{\text{Eau}}{H^2O} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl}$$

Traité par l'alcool, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'*éther chloroxycarbonique* $CO\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}$, liquide incolore, d'une odeur suffocante, bouillant à 94°, décomposable par l'eau en alcool, acide carbonique et acide chlorhydrique.

251. **Sulfure de carbone** CS^2. — Le sulfure de carbone, analogue par sa constitution à l'acide carbonique CO^2, se produit lorsque le soufre est ajouté peu à peu à du charbon incandescent. Il est liquide, neutre, mobile, très réfringent, doué d'une odeur fétide; sa densité à 15° est de 1,271; il bout à 46°. Il brûle à l'air avec une flamme bleue, en donnant du gaz carbonique et du gaz sulfureux :

CS^2	+	O^6	=	CO^2	+	$2SO^2$
Sulfure de carbone.		Oxygène.		Gaz carbonique.		Gaz sulfureux.

Il dissout le soufre, le phosphore, le camphre, les huiles grasses, les huiles essentielles, les résines, le caoutchouc. L'industrie consomme de grandes quantités de sulfure de carbone pour la vulcanisation du caoutchouc et par l'extraction des huiles grasses restées dans les tourteaux des plantes oléagineuses.

Le sulfure de carbone CS^2 se combine aux sulfures alcalins pour donner des combinaisons, les *sulfo-carbonates*, qu'on peut comparer aux carbonates.

CO^3Na^2	CS^3Na^2
Carbonate de sodium.	Sulfocarbonate de sodium.

On prépare industriellement le sulfo-carbonate de potassium, qui est employé pour combattre le phylloxera.

SILICIUM

252. Le silicium est très répandu dans la nature, à l'état de combinaison oxygénée, la silice ou acide silicique, qui est tantôt libre, tantôt combinée avec les bases pour constituer les silicates.

Le silicium se présente, comme le carbone, sous divers états allotropiques; il est amorphe, graphitoïde ou cristallisé en octaèdres comme le diamant.

Le silicium a été découvert par Berzélius, qui l'obtint à l'état amorphe; pour le préparer, on chauffe au rouge le fluorure double de silicium et de potassium $SiFl^6K^2$ avec un excès de ce dernier métal; il se forme du fluorure de potassium que l'on enlève par des lavages à l'eau, et le silicium mis en liberté reste à l'état pulvérulent.

Si l'on chauffe le fluorure double de silicium et de potassium avec un excès d'aluminium, le silicium mis en liberté se dissout dans l'aluminium en excès et y cristallise par le refroidissement. Le culot d'aluminium mélangé de silicium graphitoïde est traité successivement par l'acide chlorhydrique bouillant et par l'acide fluorhydrique, qui dissolvent tout le métal et laissent des lames hexagonales de silicium graphitoïde (H. Sainte-Claire Deville).

Enfin, en réduisant le fluorure double de potassium et de silicium par un mélange de zinc et de sodium, le silicium mis en liberté se dissout dans le zinc et s'en sépare en cristaux d'un gris d'acier, octaédriques comme le carbone cristallisé, doués de l'éclat métallique; on les isole en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique.

Le poids atomique du silicium, déduit de l'analyse

et de la densité de vapeur du chlorure de silicium, est de 28 (Gaudin). Son symbole est Si.

Le silicium amorphe brûle dans l'oxygène sec et se convertit en silice. Les deux modifications cristallisées sont incombustibles et peuvent être chauffées au rouge blanc dans l'oxygène pur, sans s'oxyder.

Le silicium est presque inattaquable par les acides; au rouge sombre, le gaz chlorhydrique le transforme en chloro-hydrure ou chlorhydrine $SiCl^3H$; le chlore au rouge naissant s'y combine et donne le chlorure $SiCl^4$.

253. **Chlorures de silicium.** — On en connaît deux, la *chlorhydrine* ou *chlorhydrure* $SiCl^3H$, et le *tétrachlorure de silicium* $SiCl^4$. La *chlorhydrine* $SiCl^3H$, appelée aussi *silici-chloroforme*, à cause de son analogie de composition avec le chloroforme CCl^3H, a été signalée pour la première fois par Wœhler. MM. Friedel et Ladenburg l'ont obtenue à l'état de pureté, en chauffant le silicium dans un courant de gaz chlorhydrique sec, à une température inférieure au rouge, en ont décrit les propriétés et ont fixé sa formule.

C'est un liquide bouillant à 34°, que l'eau décompose en acide chlorhydrique et silice.

Le *tétrachlorure de silicium* $SiCl^4$ peut s'obtenir par l'action du chlore sur le silicium chauffé au rouge naissant, mais on le prépare plus facilement au moyen de la silice. On mélange intimement de la silice gélatineuse et du charbon, on calcine, puis on chauffe au rouge dans un courant de chlore sec; on recueille le liquide dans des ballons fortement refroidis.

C'est un liquide incolore, bouillant à 50°, d'une densité de 1,52, que l'eau décompose, comme la chlorhydrine $SiCl^3H$, en silice et acide chlorhydrique.

A ce chlorure $SiCl^4$ correspond le *gaz hydrogène silicié* SiH^4; préparé par l'action de l'acide chlorhydrique

sur le siliciure de magnésium, il est mélangé d'un excès d'hydrogène et s'enflamme spontanément à l'air (Buff et Wœhler). Il a été obtenu à l'état de pureté et analysé par MM. Friedel et Ladenburg. D'après ces chimistes, l'hydrogène silicié pur n'est spontanément inflammable que sous une pression réduite, ou sous l'action d'une faible chaleur.

254. **Silice** (*acide silicique*, *anhydride silicique*) SiO^2. — La combinaison oxygénée du silicium, la silice, est une des matières les plus répandues à la surface du globe, soit libre, soit en combinaison, formant les silicates d'aluminium ou argiles, les silicates doubles de potassium, aluminium, calcium, etc.

Elle se présente tantôt à l'état cristallisé, tantôt à l'état amorphe, offrant les aspects les plus variés.

Cristallisée, elle constitue le quartz, dont il existe diverses sortes. Le quartz transparent et incolore, ou *cristal de roche*, est de la silice parfaitement pure. Sa forme générale est celle d'un prisme à six pans surmonté par une pyramide à six faces. Sa densité est de 2,6; il est assez dur pour rayer le verre ; il possède la double réfraction et le pouvoir rotatoire.

Diverses variétés de quartz sont colorées : tels sont le quartz améthyste, qui est violet, le quartz enfumé, etc.

Les grès, la pierre à fusil ou silex pyromaque, les agates, les calcédoines, le sable quartzeux sont constitués par de la silice amorphe.

On trouve, en outre, dans la nature, divers minéraux formés de silice hydratée : tels sont l'opale, l'hydrophane, la geysérite.

On obtient, dans les laboratoires, l'anhydride silicique pur et amorphe en fondant 4 parties de carbonate de sodium et une partie de sable siliceux; on reprend

par l'eau bouillante le silicate de sodium formé, et l'on précipite la solution par l'acide chlorhydrique. Il se sépare de la silice hydratée à l'état d'une masse gélatineuse; on évapore le tout à siccité, on chauffe à 100°, et le résidu insoluble de silice anhydre est lavé avec de l'eau bouillante. Après dessiccation, elle constitue une poudre blanche, amorphe.

Il existe plusieurs hydrates de silice ou acides siliciques; l'un d'eux, SiO^3H^2, se produit dans la décomposition de l'éther silicique par l'air humide; il est en masses dures et vitreuses.

Les autres hydrates de silice représentent des acides polysiliciques, résultant de l'union de plusieurs molécules de l'acide SiO^3H^2, avec élimination d'un certain nombre de molécules d'eau; ainsi, la silice gélatineuse simplement desséchée dans le vide renferme $3SiO^2,H^2O$. Elle est formée par l'union de 3 molécules d'acide silicique SiO^3H^2 avec élimination de 2 molécules d'eau :

$$3SiO^3H^2 - 2H^2O = 3SiO^2,H^2O = Si^2O^7H^2.$$

On peut la considérer comme formée par l'union d'une molécule d'acide silicique SiO^3H^2 et de deux molécules de silice anhydre SiO^2 :

$$3SiO^2,H^2O = SiO^3H^2 + 2SiO^2.$$

255. Toutes les variétés de silice sont infusibles au feu de forge, fusibles au chalumeau à gaz oxy-hydrique, irréductibles par le charbon et par les métaux, inattaquables par les acides, excepté par l'acide fluorhydrique. Toutes se combinent aux alcalis ou décomposent les carbonates alcalins, à la température rouge, pour se transformer en silicates.

Les solutions alcalines dissolvent facilement les hydrates siliciques, plus difficilement la silice anhydre, et paraissent à peine agir sur la silice cristallisée.

256. **Fluorure de silicium,** $SiFl^4$. — On traite dans un ballon de verre un mélange de quartz pulvérisé et de fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré. Il se dégage un gaz incolore, le fluorure de silicium $SiFl^4$, dont la seule réaction intéressante est de se décomposer par l'eau en silice gélatineuse et en hydrofluorure de silicium $SiFl^6H^2$, qui, se comportant comme un acide, est désigné sous le nom d'*acide hydrofluosilicique ou fluosilicique.*

$3SiFl^4$	+	$2H^2O$	=	SiO^2	+	$2SiFl^6H^2$
Fluorure de silicium.		Eau.		Silice.		Acide hydrofluosilicique.

On le prépare en dirigeant un courant de fluorure de silicium dans l'eau : pour que la silice gélatineuse, qui se produit en même temps, n'obstrue pas le tube de dégagement, on fait plonger celui-ci dans du mercure, de telle sorte que le fluorure de silicium ne se décompose au contact de l'eau qu'après avoir traversé le mercure (fig. 38).

Quand le liquide est pris en masse par la formation de silice gélatineuse, on jette la gelée sur un linge, et l'on recueille le liquide, qui est une solution d'acide hydrofluosilicique. La composition de ce corps a été déterminée par l'analyse de ses sels; quand on concentre sa solution, il se décompose en silice et acide fluorhydrique :

$SiFl^6H^2$	+	$2H^2O$	=	SiO^2	+	$6HFl$
Acide hydrofluosilicique.		Eau.		Silice.		Acide fluorhydrique.

Sa solution est employée dans l'analyse ; elle donne, dans les sels de potassium, un précipité gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse ou fluorure double de silicium et de potassium.

257. Relations du carbone et du silicium. — L'existence d'un fluorure de bore $BoFl^3$, d'un acide hydrofluoborique, les analogies de l'acide borique avec

Fig. 38. — Préparation de l'acide hydrofluosilicique.

l'acide silicique, l'existence des polyborates et des polysilicates ont longtemps rapproché le bore du silicium ; mais, ainsi que nous l'avons dit, ces deux éléments ne peuvent être réunis dans une même famille, car leur puissance de saturation est différente ; le bore, ne se combinant qu'à 3 atomes de chlore, est triatomique, tandis que le silicium fixe 4 éléments monoatomiques, comme le montrent ses combinaisons.

C'est entre le carbone et le silicium que les analogies sont étroites. Ils se présentent sous les mêmes états allotropiques ; ils fournissent le même ordre de combinaisons, et ils peuvent être représentés par les mêmes formules générales ; il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau suivant :

CH^4	SiH^4
Hydrogène carboné.	Hydrogène silicié.
CCl^4	$SiCl^4$
Chlorure de carbone.	Chlorure de silicium.
CCl^3H	$SiCl^3H$
Chloroforme.	Chlorhydrine silicique.
CO^2	SiO^2
Anhydride carbonique.	Anhydride silicique.
CS^2	SiS^2
Sulfure de carbone.	Sulfure de silicium.

C'est surtout par les beaux travaux de M. Friedel sur le silicium que ces analogies, soupçonnées depuis longtemps, ont été mises hors de doute. Ce savant chimiste a montré que le silicium peut remplacer le carbone dans certaines combinaisons, et qu'il fournit des dérivés aussi complexes que ceux de la chimie organique.

Bien entendu que ces relations n'impliquent pas la ressemblance des propriétés physiques ; de même que nous avons rapproché l'anhydride azoteux, corps instable, de l'anhydride antimonieux, de même l'analogie des formules et du rôle chimique nous permet de rapprocher le gaz carbonique de la silice infusible.

258. A la famille du carbone et du silicium, on pourrait rattacher, quoique d'une manière moins étroite, l'étain, qui, par certaines de ses combinaisons, se rapproche du silicium. Effectivement, l'étain fournit un acide stannique, un anhydride stannique, un chlorure

que l'on peut comparer aux dérivés correspondants du silicium.

$SiCl^4$	$SnCl^4$
Chlorure de silicium.	Chlorure stannique.
SiO^2	SnO^2
Anhydride silicique.	Bioxyde d'étain (anhydride stannique).
SiO^3H^2	SnO^3H^2
Acide silicique.	Acide stannique.

De plus, il existe des hydrates stanniques correspondant aux hydrates siliciques et dérivant de l'union de plusieurs molécules d'acide stannique avec élimination d'un certain nombre de molécules d'eau; tel est l'acide métastannique $Sn^5O^{11}H^2$, représentant 5 molécules d'acide stannique moins 4 molécules d'eau. Enfin les stannates et les polystannates ont beaucoup de ressemblance avec les silicates et les polysilicates.

Ces diverses considérations pourraient nous engager à étudier l'étain après le silicium. Mais, d'autre part, l'étain présente toutes les propriétés physiques qui caractérisent les métaux proprement dits; et surtout il forme avec l'oxygène un oxyde, l'oxyde stanneux SnO, dont l'hydrate SnO^2H^2 se comporte comme une véritable base, faisant la double décomposition avec les acides pour fournir des sels.

L'étain est donc un corps intermédiaire entre les métaux et les métalloïdes; mais son caractère de fournir un hydrate basique nous paraît plus important et nous détermine aujourd'hui à l'étudier avec les métaux.

CLASSIFICATION DES MÉTALLOIDES

259. D'après les relations que nous avons constatées entre les métalloïdes, nous pouvons les classer en familles naturelles, en remarquant que dans chaque famille il est certains éléments qui présentent plus d'analogies entre eux qu'avec leurs congénères et constituent, pour ainsi dire, des sous-familles ou des groupes. Nous l'indiquons en séparant les groupes par des traits :

1re famille. — Hydrogène. — Chlore, Brome, Iode. — Fluor.
2e — Oxygène. — Soufre, Sélénium, Tellure.
3e — Azote. — Phosphore, Arsenic, Antimoine. — Bismuth.
4e — Bore.
5e — Carbone, Silicium.

260. Atomicité. — Les éléments de chacune de ces familles, en se combinant à l'hydrogène, en fixent un nombre d'atomes différent, ClH, OH^2, AzH^3, CH^4; ils présentent donc vis-à-vis de l'hydrogène une puissance de combinaison différente, appelée *atomicité* ou *valence*, et on exprime cette différence d'atomicité en disant qu'ils sont monoatomiques, diatomiques, triatomiques, tétratomiques, suivant que leur atome fixe 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène. Au lieu des expressions *monoatomiques*, *diatomiques*, etc., on emploie aussi les expressions : *univalents*, *bivalents*, *trivalents*, *quadrivalents*, etc.

Puisque dans l'acide chlorhydrique un atome de chlore se fixe à un atome d'hydrogène, ces deux éléments se saturent réciproquement, ils s'équivalent, ils sont l'un et l'autre monoatomiques ou univalents. Par conséquent, la puissance de saturation d'un élément

pourra aussi bien se déduire de ses combinaisons avec le chlore, comme le montrent les composés suivants : BrCl chlorure de brome, OCl^2 anhydride hypochloreux, $PhCl^3$ trichlorure de phosphore, $SiCl^4$ tétrachlorure de silicium.

Ainsi le bore ne s'unit pas à l'hydrogène, et son atomicité est déduite du trichlorure de bore $BoCl^3$, qui le montre comme un élément triatomique.

L'atomicité d'un élément n'est pas absolue ; de l'examen d'une de ses combinaisons, on ne peut impliquer qu'il se combine aux autres éléments avec la même puissance de saturation.

Le phosphore ne se combine pas à plus de trois atomes d'hydrogène ; c'est ainsi que l'hydrogène phosphoré PhH^3, dans lequel le phosphore est triatomique, ne peut fixer d'autres atomes d'hydrogène. Mais le phosphore donne deux chlorures $PhCl^3$, $PhCl^5$, et l'on voit, d'après la formule du pentachlorure, que vis-à-vis du chlore le phosphore fonctionne comme élément pentatomique. Dans le trichlorure de phosphore, il n'est pas saturé et peut s'unir soit à deux atomes de chlore monoatomique pour donner du pentachlorure $PhCl^5$, soit à un atome d'oxygène diatomique, ce qui fournit l'oxychlorure de phosphore $PhCl^3O$.

De même, relativement à l'hydrogène, le phosphore est saturé dans PhH^3 ; mais il peut épuiser sa puissance de combinaison vis-à-vis d'autres éléments. C'est ainsi que l'hydrogène phosphoré s'unit à l'acide iodhydrique et donne l'iodure de phosphonium PhH^4I, dans lequel le phosphore est pentatomique.

Certains éléments peuvent donc manifester deux puissances de combinaison différentes : l'azote, l'arsenic, le phosphore, l'antimoine, sont triatomiques et pentatomiques suivant les éléments avec lesquels ils sont

en rapport et suivant les conditions de la réaction : ils ne présentent jamais une autre atomicité.

L'oxygène et les éléments de sa famille sont diatomiques; dans quelques combinaisons, ils fonctionnent cependant comme tétratomiques : tel est le soufre, qui est tétratomique dans plusieurs de ses dérivés.

Le bore est seulement triatomique. Le carbone est diatomique et tétratomique; il est diatomique dans l'oxyde de carbone CO, et tétratomique dans l'acide carbonique CO^2.

L'atomicité ou valence d'un élément est donc la puissance de combinaison qu'il présente vis-à-vis des autres éléments, puissance de combinaison que l'on mesure par les composés qu'il fournit avec les éléments monoatomiques, hydrogène, chlore, brome ou iode.

Dans l'écriture chimique, on se sert souvent de traits ou de chiffres romains pour indiquer l'atomicité des éléments.

Cl'.....	Chlore,	monoatomique.
O''.....	Oxygène,	diatomique.
Bo'''.....	Bore,	triatomique.
Si^{iv}.....	Silicium,	tétratomique.
Ph^{v}.....	Phosphore,	pentatomique.

261. La connaissance de l'atomicité des éléments nous permet d'entrer dans une étude qu'on avait jusqu'alors considérée comme inabordable, la position relative des éléments dans une molécule. Déterminer cette position relative, c'est établir ce qu'on appelle une *formule de constitution*. Dans l'acide chlorhydrique HCl, il est évident que l'atome d'hydrogène est uni au chlore, et toutes les combinaisons analogues, formées par deux éléments monoatomiques, BrCl chlo-

rure de brome, AgI iodure d'argent, KBr bromure de potassium, appartiennent au même type que l'acide chlorhydrique.

Dans l'eau H^2O, les deux atomes d'hydrogène ne peuvent pas être unis l'un à l'autre, car ils n'auraient plus de puissance de combinaison; ils sont donc réunis dans la même molécule par l'intermédiaire de l'oxygène, auquel ils sont l'un et l'autre combinés. La formule de constitution de l'eau H-O-H exprime ce mode d'union. De même, dans l'acide hypochloreux HClO, le chlore et l'hydrogène ne sont pas unis directement, car ils donneraient de l'acide chlorhydrique, corps saturé qui ne fixerait pas de l'oxygène; mais ils sont l'un et l'autre unis à cet atome d'oxygène, qui se sature par un atome d'hydrogène et par un atome de chlore; la constitution de l'acide hypochloreux est donnée par la formule H-O-Cl. L'acide hypochloreux est donc constitué comme l'eau et appartient au même type que celle-ci.

Puisqu'un atome diatomique comme l'oxygène se sature en fixant 2 atomes monoatomiques, il peut également se saturer en se substituant à ces 2 atomes dans une molécule. Ainsi, dans le perchlorure de phosphore $PhCl^5$, le phosphore est saturé par 5 atomes de chlore; il est également saturé dans l'oxychlorure de phosphore $PhOCl^3$, où un atome d'oxygène diatomique a remplacé 2 atomes de chlore, et l'oxygène a lui-même sa puissance de combinaison satisfaite, puisqu'il est uni au phosphore à la place de 2 atomes de chlore. La formule de constitution de l'oxychlorure de phosphore $Ph^v \left\{ \begin{matrix} O'' \\ Cl^3 \end{matrix} \right.$ montre comment sont disposés les atomes d'oxygène et de chlore dans la molécule, où ils ne sont pas unis entre eux, mais fixés à l'atome de phosphore pentatomique.

Ce sont là des formules de constitution simples dans lesquelles un seul élément fixe tous les autres; il en est de plus complexes. Déterminons en effet la formule de l'acide phosphorique PhO^4H^3, sachant que l'atomicité maximum du phosphore est égale à 5 : comment y sont unis 4 atomes diatomiques et 3 atomes monoatomiques?

Nous y arrivons en rappelant la formule H-O-H de l'eau, celle de l'oxychlorure de phosphore $Ph^v \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl^3 \end{matrix} \right.$ et la transformation de l'oxychlorure de phosphore en acide phosphorique par l'action de 3 molécules d'eau. Dans cette transformation, chacun des 3 atomes de chlore enlève un atome d'hydrogène à chacune des 3 molécules d'eau pour former de l'acide chlorhydrique, et la molécule d'eau H-O-H, en perdant un atome d'hydrogène, laisse un groupe d'éléments O-H, incomplet, non saturé, monoatomique, puisqu'il reste vacante une place qu'occupait un atome d'hydrogène. Ce groupe d'éléments, groupe monoatomique, vient prendre dans l'oxychlorure de phosphore la place d'un atome de chlore, ce qui nous donne la formule de constitution de l'acide phosphorique :

$$Ph^v \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl^3 \end{matrix} \right. + 3\ (H\text{-}O\text{-}H) = 3HCl + Ph^v \left(\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ O'' \end{matrix} \right.$$

Oxychlorure de phosphore. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide phosphorique.

La formule $Ph^v \left\{ \begin{matrix} O'' \\ (OH)^3 \end{matrix} \right.$, analogue à celle de l'oxychlorure de phosphore, montre que dans l'acide phosphorique le phosphore pentatomique est saturé par 3 grou-

pes OH' monoatomiques et par un atome d'oxygène diatomique.

Nous en concluons que les éléments se saturent non seulement par d'autres éléments, mais encore par des groupes, des radicaux d'atomicités diverses, déterminées par la non-saturation des corps contenus dans ces groupes. La monoatomicité du groupe OH est due à ce que l'élément diatomique O n'y est qu'à moitié saturé.

Nous ne pouvions passer sous silence les formules de constitution, conséquence immédiate de l'atomicité, et qui sont un des progrès les plus récents de la science. Néanmoins, nous n'aurons à en faire qu'un usage restreint dans ce livre. Dans l'enseignement élémentaire de la chimie minérale, il n'est pas essentiel de développer les formules de constitution; elles ont moins d'utilité pratique que dans la chimie organique, où un petit nombre d'éléments fournit une si grande variété de combinaisons [1].

1. Pour compléter ces notions sur l'atomicité et connaître l'application de ce principe à l'étude des dérivés du carbone, voyez *Chimie organique élémentaire*, pages 2 à 8.

CHAPITRE XIII

MÉTAUX — ALLIAGES — SELS

Des métalloïdes et des métaux. — Classification des métaux. — Propriétés physiques. — Poids atomiques des métaux. — Alliages. — Des sels. — Sels neutres, acides, basiques. — Nomenclature des sels. — Propriétés générales des sels. — Dissolution. — Sursaturation. — Lois de Berthollet.

262. **Des métalloïdes et des métaux.** — La division des corps simples en métalloïdes et en métaux est basée sur un ensemble de propriétés chimiques et physiques; mais, comme toutes les classifications que nous tentons d'établir dans les choses de la nature, cette division ne saurait être rigoureuse. Il n'y a pas entre ces deux classes de corps une démarcation brusque; quelques éléments participant des uns et des autres servent pour ainsi dire de transition.

Les métaux ont l'éclat dit métallique; ils sont bons conducteurs du calorique et de l'électricité, tandis que les métalloïdes sont dépourvus d'éclat et ne conduisent ni la chaleur ni l'électricité. Ces propriétés n'ont rien d'absolu, car elles appartiennent également à l'antimoine et au bismuth.

Les meilleurs caractères distinctifs sont ceux qu'on peut tirer des réactions des éléments et des combinaisons qu'ils fournissent avec l'oxygène. Ils reposent sur la définition des bases et des acides.

Tous les corps dits métalloïdes, en se combinant avec l'oxygène, donnent, outre des oxydes neutres, un certain nombre de dérivés qui, en fixant les éléments de l'eau, se convertissent en acides, tels que : l'oxyde de soufre SO^3 ou anhydride sulfurique, qui, par fixation d'une molécule d'eau, se convertit en acide sulfurique SO^4H^2; l'oxyde de phosphore, dit anhydride phosphorique Ph^2O^5, qui, en fixant de l'eau, passe à l'état d'acide phosphorique. Ils ne donnent pas d'oxydes ou d'hydrates d'oxydes se comportant comme des bases, excepté le bismuth, qui est intermédiaire entre les métaux et les métalloïdes.

En outre, les combinaisons hydrogénées des métalloïdes suivants : chlore, brome, iode, fluor, soufre, sélénium, tellure, fonctionnent elles-mêmes comme acides.

Les métaux, au contraire, fournissent tous un certain nombre de combinaisons oxygénées qui donnent, en s'unissant à l'eau, des hydrates renfermant de l'hydrogène comme les acides, mais possédant des propriétés opposées à celles des acides; tels sont : l'oxyde de potassium K^2O, auquel correspond l'hydrate KHO; l'oxyde de baryum BaO et son hydrate BaO^2H^2. Ces oxydes et ces hydrates sont des bases; ils font la double décomposition avec les acides, par neutralisation réciproque, en donnant naissance à des sels et mettant de l'eau en liberté :

HCl	+	NaOH	=	NaCl	+	H^2O
Acide chlorhydrique.		Hydrate de sodium.		Chlorure de sodium.		Eau.
SO^4H^2	+	BaO	=	SO^4Ba	+	H^2O
Acide sulfurique.		Oxyde de baryum.		Sulfate de baryum.		Eau.

Notons cependant qu'outre ces dérivés basiques les métaux fournissent aussi des dérivés très riches en oxygène, qui fonctionnent comme acides; tels sont : l'acide chromique, l'acide manganique, l'acide plombique.

Mais le caractère principal des métaux, nous le répétons, c'est de former toujours avec l'oxygène un certain nombre de combinaisons dont les hydrates fonctionnent comme bases.

Enfin il est à remarquer que, à l'exception du bismuth et du bore, tous les métalloïdes se combinent à l'hydrogène; que ces combinaisons sont définies, stables, tandis que les métaux se rapprochant de l'hydrogène par leur caractère électro-positif s'y combinent rarement; on ne connaît que l'hydrure de cuivre, l'hydrure de zinc, composés peu stables et se détruisant déjà au-dessous de 100°.

Les chlorures métalliques sont insolubles dans l'eau ou solubles sans altération, ou décomposés par l'eau; les chlorures des métalloïdes sont tous décomposés par l'eau, en donnant des oxychlorures ou des dérivés oxygénés jouant le rôle d'acides.

263. **Classification des métaux.** — Pour les métaux comme pour les métalloïdes, il est difficile d'arriver à une classification rigoureuse qui, ne masquant aucune relation, satisfasse complètement l'esprit. Longtemps on s'est contenté de la systématisation due à Thenard, qui rangeait les métaux suivant leur affinité pour l'oxygène à diverses températures, et la résistance que les oxydes ainsi formés opposaient à la réduction. Cette classification, qui a rendu de grands services à la science, ne saurait être conservée, parce qu'elle méconnaît les analogies naturelles des métaux. Fondée sur une seule propriété des métaux, elle est artificielle,

comme en botanique le système de Linné, basé sur les seuls caractères tirés des étamines.

Les métaux, comme les métalloïdes, présentent une puissance de combinaison, une atomicité différente. Comme base de classification, on peut adopter la considération de l'atomicité; elle respecte plus les analogies naturelles que le système de Thenard; mais elle n'est pas entièrement satisfaisante et ne saurait faire ressortir toutes ces analogies. Les métaux, en effet, ont des liens de parenté complexes; tel métal par une série de composés est voisin de tel autre, tandis qu'il se rapproche d'un troisième par un autre ensemble de réactions.

Nos classifications, étant forcément linéaires, ne seront jamais à l'abri de toute critique; à mesure que nous étudierons les métaux, cette vérité s'imposera vivement à notre esprit.

Les métaux ne fournissant qu'un petit nombre de composés hydrogénés, c'est par leurs chlorures que nous mesurerons leur atomicité. Les uns fixent un seul atome de chlore, d'autres en fixent 2; il en est qui s'unissent à 4, à 6 atomes de chlore, etc.

Nous commencerons donc par grouper les métaux en grandes divisions établies d'après leur différente puissance de combinaison. Mais, dans chaque embranchement ainsi déterminé, il existe des familles naturelles caractérisées par un ensemble de propriétés voisines, par une analogie de réactions, qu'il serait superflu d'indiquer en ce moment, et que nous ferons ressortir avec soin après avoir passé en revue les différents membres de ces familles.

C'est alors seulement que nous pourrons exposer la classification des métaux avec plus d'avantage.

Pour le moment, nous nous contenterons de donner

la liste des métaux que nous avons à étudier, rangés d'après leur parenté et suivant l'ordre adopté dans ce livre :

Métaux monoatomiques.

Potassium, Sodium, Lithium, Rubidium, Cæsium. — Ammonium. — Argent.

Métaux diatomiques.

Baryum, Strontium, Calcium. — Plomb.
Magnésium, Zinc.
Cuivre, Mercure.
Fer, Chrome, Manganèse, Cobalt, Nickel. — Aluminium [1].

Métal triatomique.

Or.

Métaux tétratomiques.

Étain. — Platine.

Il existe aussi des métaux hexatomiques dont les chlorures ont pour formule générale RCl^6 ; tels sont le rhodium, l'iridium, le molybdène; ils n'ont pas assez d'intérêt pratique pour que nous en fassions l'histoire.

264. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MÉTAUX. — Les propriétés physiques des métaux présentent un grand intérêt, surtout au point de vue de leurs applications usuelles.

Excepté le mercure, qui est liquide à la température ordinaire, tous les métaux sont solides, cristallisables, et la plupart cristallisent dans le système cubique.

Opacité. — Examinés sous une épaisseur moyenne, ils sont opaques; en feuilles très minces, ils sont

1. Nous verrons plus loin pourquoi l'aluminium ne peut être séparé du fer, quoiqu'il ne fournisse pas de chlorure $AlCl^2$, ni aucun dérivé dans lequel l'atome d'aluminium puisse être considéré comme diatomique.

transparents. Une feuille d'or battu, collée sur une lame de verre, laisse passer une lumière verdâtre complémentaire de la couleur jaune du métal vu par réflexion.

Ils présentent l'éclat métallique; réduits en poudre, ils paraissent ternes, mais reprennent leur éclat par le frottement exercé à l'aide d'un corps dur.

Couleur. — Presque tous sont blancs, plus ou moins teintés de nuances diverses; l'argent est d'un blanc jaunâtre, le zinc d'un blanc bleuâtre; il n'y a de colorés que le cuivre, qui est rouge, l'or et le strontium, qui sont jaunes. Si l'on fait réfléchir plusieurs fois, sur la surface d'un métal, un même faisceau de lumière blanche, de manière que l'absorption des rayons soit plus complète, l'argent paraît jaune, l'or rouge et le cuivre écarlate.

Densité. — La densité des métaux est très variable; elle est généralement d'autant plus grande que les poids atomiques sont plus élevés, sans être toutefois proportionnelle à ces poids atomiques; ainsi le sodium est plus dense que le potassium et cependant possède un moindre poids atomique.

La plupart des métaux usuels, zinc, fer, cuivre, ont une densité qui varie entre 7 et 9. Le platine et l'iridium sont les plus denses de tous les métaux; la densité du platine laminé est de 21,5.

Points de fusion. — Le point de fusion des métaux est très variable; le mercure est solide à 40° au-dessous de zéro; le potassium fond à 96°, le plomb à 315°, le zinc à 410°, l'argent vers 1000°, le fer forgé vers 1500°, l'iridium à environ 2500°.

Plusieurs sont assez volatils pour qu'on puisse utiliser cette volatilité dans leur obtention; le mercure bout à 360°, le sodium à 860°, le magnésium et le zinc vers 1000°.

Conductibilité. — La conductibilité relative des métaux pour la chaleur, déterminée par MM. Wiedemann et Franck, est donnée dans le tableau suivant, rapportée au chiffre 100, exprimant la conductibilité la plus grande, celle de l'argent :

Argent	100
Cuivre	79,5
Or	53,2
Zinc	19,3
Fer	11,9
Plomb	8,5
Platine	8,4

C'est à cause de la grande conductibilité du cuivre pour la chaleur que l'on se sert d'appareils en cuivre pour opérer des distillations et des évaporations rapides.

Malléabilité, ductilité. — Les métaux présentent plus ou moins de facilité à être réduits en lames ou étirés en fils. D'après leur malléabilité, c'est-à-dire la propriété qu'ils ont d'être réduits en feuilles par le laminoir, ils se rangent dans l'ordre suivant :

Or, argent, aluminium, cuivre, étain, plomb, zinc, platine, fer.

D'après leur ductilité ou facilité à être étirés en fils, ils se rangent comme il suit :

Or, argent, platine, aluminium, fer, nickel, cuivre, zinc, plomb.

L'or occupe donc la première place comme malléabilité et ductilité.

Ténacité. — On désigne sous ce nom la résistance que présentent à la rupture les fils des divers métaux. Pour en rompre un fil de 2 millimètres de diamètre, il

faut un poids différent avec chaque métal, exprimé en kilogrammes dans le tableau suivant :

Fer	250 kil.
Cuivre	137 —
Platine	125 —
Argent	85 —
Or	68 —
Zinc	50 —
Plomb	5,5

265. Poids atomiques des métaux. — Les métaux fournissant peu de dérivés volatils, leurs poids atomiques ne peuvent être déduits des poids moléculaires de leurs combinaisons. Il faut avoir recours pour les déterminer aux considérations chimiques et aux chaleurs spécifiques.

Si l'on examine les combinaisons que forment les métaux avec le chlore, on voit par l'analyse quelle est la plus petite quantité de métal unie à l'atome de chlore, et l'on obtient ce qu'on appelle un *équivalent* ou nombre proportionnel.

Ainsi 74,5 de chlorure de potassium renferment 39 de métal et 35,5 ou un atome de chlore.

39 est-il le poids d'un atome de potassium combiné à un seul atome de chlore, et le poids moléculaire du chlorure est-il 74,5? ou bien ce poids atomique du potassium est-il un multiple de 39, par exemple est-il 78 et se trouve-t-il combiné à 2 atomes de chlore? Avec la valeur 39 donnée au potassium, dont le symbole est K, le chlorure aurait pour formule KCl; avec la valeur 78, il serait KCl^2.

139 de chlorure de plomb renferment 103,5 de plomb et 35,5 ou un atome de chlore.

Le plomb a-t-il un poids atomique de 103,5 et s'unit-il à un atome de chlore? ou bien son poids est-il 207, cet

atome s'unissant à 2 atomes de chlore? ou enfin est-il tout autre multiple?

Pour choisir entre les poids atomiques divers auxquels conduit l'analyse, qui indique seulement les rapports pondéraux, il faut avoir recours à la loi de Dulong et Petit, exposée précédemment (voyez page 112), et d'après laquelle les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles aux poids atomiques. De cette loi, il résulte que le produit de la chaleur spécifique d'un corps par son poids atomique donne un chiffre constant, ou au moins variant dans de faibles limites.

Cette constance est en moyenne 6,5, d'où :

$$\text{Chaleur spécifique} \times \text{poids atomique} = 6{,}5.$$

Inversement, cette formule nous mène à celle-ci :

$$\text{Poids atomique} = \frac{6{,}5}{\text{Chaleur spécifique}}.$$

Par conséquent, en divisant 6,5 par la chaleur spécifique d'un métal, on arrivera à un nombre très voisin de son véritable poids atomique et qui permettra de choisir entre les nombres donnés par l'analyse.

Comme exemple, appliquons cette formule à la détermination des poids atomiques du potassium et du plomb.

La chaleur spécifique du potassium est de 0,1695, d'où :

$$\frac{6{,}5}{0{,}1695} = 39.1.$$

39,1, poids atomique donné par la chaleur du potas*sium, nous* conduit donc à admettre 39 et non 78 pour

poids atomique du potassium, et la formule du chlorure de potassium devient KCl. Ce corps est produit par l'union d'un atome de chacun de ses constituants.

Rappelons que 6,5 étant seulement une moyenne, le poids atomique donné par la chaleur spécifique se rapproche du vrai poids atomique sans se confondre entièrement avec lui.

En répétant ce que nous avons déjà dit précédemment, rappelons qu'on peut contrôler autrement les données de l'analyse au moyen des chaleurs spécifiques. Si le chiffre 103,5 donné par l'analyse du chlorure de plomb est le vrai poids atomique de ce métal, ce chiffre multiplié par la chaleur spécifique du plomb doit donner un chiffre voisin de 6,5 en vertu de la formule : chaleur spécifique $\times$ poids atomique $=$ 6,5.

Effectuons le calcul, la chaleur spécifique du plomb étant 0,0314; nous avons :

$$103{,}5 \times 0{,}0314 = 3{,}249.$$

Ce chiffre 3,249 est sensiblement la moitié de la constante 6,5; il y a lieu d'admettre par suite que le poids atomique du plomb est 207, double de 103,5; en effet :

$$207 \times 0{,}0314 = 6{,}499.$$

Le poids atomique du plomb est 207, et comme l'analyse nous montre 207 de plomb fixés dans le chlorure à 71 parties, c'est-à-dire à 2 atomes de chlore, nous représentons la molécule du chlorure de plomb par $PbCl^2$, et nous voyons que le plomb a une puissance de saturation double de celle du potassium; il fixe 2 atomes de chlore : il est diatomique.

ALLIAGES

266. On emploie souvent dans les arts, non les métaux purs, mais des mélanges de divers métaux, des alliages, qui présentent des propriétés physiques spéciales et sont propres à une foule d'emplois.

Ainsi le cuivre allié au zinc donne le laiton plus dur que le cuivre pur; l'or et l'argent acquièrent également de la dureté, de la résistance à l'usure par leur union avec une petite quantité de cuivre.

Les alliages sont-ils de simples mélanges ou des combinaisons définies? On peut constater que les métaux forment entre eux des combinaisons définies; plusieurs s'unissent avec dégagement de chaleur, ce qui est la marque d'une combinaison chimique; en outre, divers alliages sont cristallisés et offrent une composition constante.

Que l'on jette des morceaux de sodium dans du mercure légèrement chauffé, la combinaison s'effectue avec un dégagement considérable de chaleur et de lumière, et, par le refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles brillantes.

En outre, les alliages ont des propriétés physiques qui leur appartiennent en propre et ne représentent pas la moyenne des propriétés des métaux constituants; leur fusibilité est toujours plus grande que celle du métal le plus fusible. Ainsi l'alliage de d'Arcet, qui fond à 93°, renferme du bismuth fusible à 217°, du plomb fusible à 325°, de l'étain fusible à 228°.

Il en résulte que les métaux en s'alliant forment des combinaisons définies; mais, dans les alliages industriels où l'on coule les métaux en proportions diverses,

il existe un mélange de ces combinaisons définies avec un excès de l'un des métaux constituants.

Quand on chauffe lentement un alliage vers son point de fusion, il éprouve un phénomène connu sous le nom de *liquation*. La combinaison définie, plus fusible que le métal en excès, fond la première, se sépare et descend peu à peu vers la partie inférieure du creuset.

Dans la fonte des grandes masses d'alliage, comme le coulage des canons, on doit prendre des précautions spéciales pour empêcher la liquation, à la suite de laquelle il se produirait une répartition inégale des métaux et un manque d'homogénéité dans la composition de l'alliage.

DES SELS

267. Nous avons défini (§ 69) les acides comme des composés résultant de l'union de l'hydrogène avec des éléments ou des radicaux électro-négatifs. La définition des sels dérive de la définition des acides. On donne en effet le nom de *sels* à des composés qui résultent du remplacement total ou partiel de l'hydrogène des acides par un autre élément électro-négatif, que nous appelons *métal*.

Le remplacement peut avoir lieu par substitution directe, comme dans l'action du zinc par l'acide sulfurique, où nous voyons le métal prendre simplement la place de l'hydrogène mis en liberté :

SO^4H^2	+	Zn	=	SO^4Zn	+	H^2
Acide sulfurique.		Zinc.		Sulfate de zinc.		Hydrogène.

ou bien par double décomposition entre les acides et les oxydes ou les hydrates métalliques avec élimination d'eau :

HCl	+	KHO	=	KCl	+	H^2O
Acide chlorhydrique.		Hydrate de potassium.		Chlorure de potassium.		Eau.

SO^4H^2	+	$2NaOH$	=	SO^4Na^2	+	H^2O
Acide sulfurique.		Hydrate de sodium.		Sulfate de sodium.		Eau.

Ces notions nous permettent de comprendre facilement ce qu'on entend par sel neutre, sel acide, sel basique.

Quand tout l'hydrogène des acides est remplacé par un métal, le sel est neutre :

SO^4Na^2	PhO^4K^3
Sulfate disodique.	Phosphate tripotassique.

Dans les acides polybasiques, renfermant plus d'un atome d'hydrogène remplaçable par les métaux, quand une partie seulement de ces atomes d'hydrogène est remplacée, le sel est acide :

SO^4NaH	PhO^4NaH^2	PhO^4Na^2H
Sulfate acide de sodium.	Phosphate acide monosodique.	Phosphate acide disodique.

Les sels acides sont, par conséquent, fournis par des acides polybasiques non entièrement saturés; ils sont moitié sels, moitié acides, et peuvent encore réagir sur les bases :

SO^4NaH	+	$NaOH$	=	SO^4Na^2	+	H^2O
Sulfate acide de sodium.		Hydrate de sodium.		Sulfate neutre de sodium.		Eau.

Les sels basiques, au contraire, dérivent de bases polyatomiques non entièrement saturées par les acides.

Soit l'hydrate de plomb et les sels basiques qu'il peut fournir. Le plomb, métal diatomique, fixe 2 atomes de chlore dans le chlorure $PbCl^2$, et deux groupes monoatomiques OH dans l'hydrate PbO^2H^2, ce qui assigne à ce dernier la formule de constitution $Pb'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$.

Tandis que l'hydrate de sodium Na-O-H fait la double décomposition avec une seule molécule d'acide azotique :

AzO^3H	+	$NaOH$	=	AzO^3Na	+	H^2O
Acide azotique.		Hydrate de sodium.		Azotate de sodium.		Eau.

l'hydrate de plomb peut la faire avec 2 molécules et donner un sel neutre, dans lequel le plomb fixe 2 groupes monoatomiques AzO^3, ou, ce qui revient au même, se substitue à 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'acide azotique :

$Pb'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$	+	$2(AzO^3H)$	=	$Pb'' \left\{ \begin{matrix} AzO^3 \\ AzO^3 \end{matrix} \right.$	+	$2H^2O$
Hydrate de plomb.		2 molécules acide azotique.		Azotate neutre de plomb.		Eau.

Mais, si l'on met en présence d'une molécule d'hydrate de plomb une seule molécule d'acide azotique, la double décomposition aura lieu suivant l'équation :

$Pb'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$	+	AzO^3H	=	$Pb'' \left\{ \begin{matrix} AzO^3 \\ OH \end{matrix} \right.$	+	H^2O
Hydrate de plomb.		Acide azotique.		Azotate basique de plomb.		Eau.

Le nouveau composé sera moitié sel, moitié base; ce sera un sel basique, car il possédera encore la pro-

priété de réagir sur une nouvelle molécule d'acide azotique en mettant de l'eau en liberté et fournissant un sel neutre :

$$Pb\begin{cases} AzO^3 \\ OH \end{cases} + AzO^3H = Pb(AzO^3)^2 + H^2O$$

Azotate basique de plomb. — Acide azotique. — Azotate neutre de plomb. — Eau.

Il est encore permis de dire que les sels résultent du remplacement du groupe OH des hydrates métalliques par un radical électro-négatif d'acide; tel est l'azotate de sodium AzO^3Na, qui représente l'hydrate NaOH, dans lequel OH est remplacé par le radical électro-négatif AzO^3. Par conséquent, les sels basiques sont ceux que fournit le remplacement partiel des groupes OH des bases polyatomiques par les radicaux électro-négatifs.

Avec l'hydrate de plomb, nous avons la série :

$$Pb''\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \qquad Pb''\begin{cases} AzO^3 \\ OH \end{cases} \qquad Pb''\begin{cases} AzO^3 \\ AzO^3 \end{cases}$$

Hydrate de plomb. — Azotate basique de plomb. — Azotate neutre de plomb.

Dans ces trois composés, le plomb diatomique a fixé 2 groupes monoatomiques.

268. Longtemps on a déterminé la neutralité des sels à l'aide des réactions qu'ils exercent sur le tournesol. Quand on neutralise exactement une base et un acide énergiques, comme l'hydrate de sodium et l'acide azotique, on constate que le sel formé n'agit pas sur la teinture de tournesol bleue ou rouge, tandis qu'avec un excès d'acide cette teinture est rouge, et qu'un excès d'alcali la ramène au bleu. On a donc pris d'abord, pour caractère des sels neutres, la propriété qu'ils ont

de ne pas influencer les couleurs du tournesol, les réactions propres aux acides et aux bases étant annulées réciproquement.

Si cependant on sature complètement de l'acide sulfurique par de l'hydrate de cuivre ou de l'acide carbonique par la soude, on voit que le sulfate de cuivre SO^4Cu rougit la teinture bleue de tournesol, ce qui en ferait un sel acide, quoique par sa nature et son origine il soit neutre, tandis que le carbonate de sodium au contraire bleuit la teinture rouge de tournesol, ce qui devrait le faire considérer, à tort, comme un sel basique.

D'où vient donc qu'ils agissent sur le tournesol? La matière colorante du tournesol est un sel bleu, à acide organique, le *lithmate de calcium*. Si on le traite par un acide qui mette en liberté l'acide lithmique, comme celui-ci est rouge, la teinture ou le papier de tournesol deviendront rouge. Si nous ajoutons ensuite une base à ce papier rouge, l'acide lithmique donnera un lithmate de couleur bleue.

En présence du sulfate de sodium, le lithmate de calcium bleu ou l'acide lithmique rouge ne subissent aucun changement de couleur.

Mais, en présence du sulfate de cuivre, le calcium du lithmate déplacera un peu de cuivre, fournira du sous-sulfate de cuivre, du sulfate de calcium, et l'acide lithmique libre apparaîtra avec sa couleur rouge.

Inversement, du tournesol rouge renferme de l'acide lithmique qui, mis au contact du carbonate de sodium, chassera un peu d'acide carbonique et repassera à l'état de lithmate de sodium bleu.

Les réactions du tournesol, très précises dans un certain nombre de cas, ne peuvent néanmoins servir rigoureusement à contrôler la neutralité des sels, parce qu'elles ne sont pas générales.

Le plus grand nombre des sels neutres n'ont aucune action sur la teinture de tournesol; presque tous les sels acides la rougissent; tous les sels basiques la bleuissent, quand elle est rouge.

269. NOMENCLATURE DES SELS. — Les sels dérivés des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique s'appellent chlorures, bromures, iodures, fluorures, et l'on fait suivre ce nom générique du nom du métal : *chlorure de potassium, bromure de sodium*, etc.

Avec l'hydrogène sulfuré, ou acide sulfhydrique H^2S, qui peut fournir deux dérivés suivant que 1 ou 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par des métaux, on donne à ces combinaisons le nom de *sulfhydrates* quand la substitution ne porte que sur un seul atome d'hydrogène, et de *sulfures* quand elle est totale :

SHK	SK^2
Sulfhydrate de potassium.	Sulfure de potassium.

Les sels formés par les acides oxygénés sont désignés par le nom de l'acide, suivi de celui du métal, en donnant au premier la terminaison *ite* si c'est un acide dont le nom finissait en *eux*, et la terminaison *ate* s'il finissait en *ique* :

Acide hypochloreux,	Hypochlorite de sodium.
Acide azoteux,	Azotite de plomb.
Acide sulfurique,	Sulfate de fer.
Acide chlorique,	Chlorate de potassium.

Les sels acides portent cette mention : *sulfite acide de sodium*, *sulfate acide de potassium*, etc.

Pour les sels basiques, on dit *sulfate basique de cuivre*, *azotate basique de plomb*, ou bien on fait pré-

céder le nom du sel du préfixe *sous : sous-azotate de plomb*.

Souvent, au lieu de faire suivre le nom générique du sel, sulfate, azotate, de la préposition *de* et du nom du métal, comme dans sulfate de potassium, acétate de plomb, on dit : *sulfate potassique*, *acétate plombique*. On peut ainsi désigner les différents sels que forme un acide polybasique avec un même métal, en comptant le nombre des atomes du métal renfermés dans le sel. Ainsi, au lieu de sulfate acide de sodium, sulfate neutre de sodium, on dira : *sulfate monosodique*, *sulfate disodique*.

Quand un acide forme deux sels avec un métal donnant deux séries d'oxydes, on termine le nom du métal par la syllabe *eux* pour les sels qui correspondent à l'oxyde le moins riche en oxygène, et en *ique* pour le second : *chlorure cuivreux* Cu^2Cl^2, *chlorure cuivrique* $CuCl^2$.

Très souvent, on dénomme les sels en faisant suivre leur nom générique de celui de l'oxyde du métal entrant dans ce sel : *sulfate de potasse*, au lieu de sulfate de potassium, *azotate de soude*, etc. Cette nomenclature a pour origine une ancienne théorie de la constitution des sels, que l'on considérait comme formés par l'union d'un acide anhydre et d'une base anhydre, dont on admettait l'existence indépendante dans les sels. Ainsi l'anhydride sulfurique SO^3 et l'oxyde anhydre de barium BaO se combinent directement pour donner le sulfate de barium SO^4Ba; on représentait ce sel par la formule SO^3,BaO, et on l'appelait sulfate de baryte.

Cette manière de considérer les sels et d'y supposer l'anhydride acide et la base anhydre n'est plus guère adoptée; néanmoins les expressions qui y corrispon-

entrées dans l'usage qu'on dit encore *azotate de soude*, *carbonate de potasse*, quoique les expressions *azotate de sodium*, *carbonate de potassium* soient plus rigoureuses et rappellent que les sels sont des acides dont l'hydrogène est remplacé par un métal.

Du reste, les partisans de l'ancienne théorie n'étaient pas toujours rigoureux dans l'emploi de ces expressions, car ils disaient *sulfate de fer*, tandis que, pour être logiques avec eux-mêmes, ils eussent dû dire *sulfate de protoxyde de fer*. Ces petites différences de nomenclature n'ont pas grande importance : il n'y a pas d'inconvénient à employer les expressions d'*azotate de potasse*, *sulfate de soude*, si l'on n'y attache aucune des idées théoriques qui les avaient fait créer et qui ont disparu de la science après y avoir joué un rôle glorieux et nécessaire.

270. **Propriétés des sels.** — Les sels sont tous solides et plus denses que l'eau. Leur couleur est variable; les uns sont incolores, les autres ont des couleurs caractéristiques; ainsi, les sels de manganèse sont roses, les sels ferreux verdâtres, les sels de chrome verts, les sels de cuivre bleus ou verts, etc.

La saveur des sels est variable et dépend généralement du métal qu'ils renferment : les sels d'aluminium sont astringents; les sels de magnésium sont amers; les sels de plomb ont une saveur d'abord sucrée, puis âcre et styptique. L'intensité de la saveur des sels d'un même métal est en rapport avec leur solubilité; les sels complètement insolubles n'ont aucun goût.

271. Action de l'eau. *Dissolution.* — Certains sels sont solubles dans l'eau, d'autres y sont insolubles. Pour un même sel, la solubilité augmente d'ordinaire avec la température, mais ce n'est pas un fait général.

Par exemple, le sel marin ou chlorure de sodium n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid; le sulfate de sodium a son maximum de solubilité à 33°, et la solution saturée à cette température laisse déposer du sulfate de sodium, soit qu'on la refroidisse, soit qu'on la porte à l'ébullition.

Par la dissolution d'un sel dans l'eau, les phénomènes thermiques sont différents suivant que le sel peut se combiner avec l'eau ou qu'il y a simplement dissolution. Dans le premier cas, il y a production de chaleur, résultat d'une combinaison chimique : ainsi le chlorure de calcium desséché se dissout dans l'eau avec élévation de température.

Quand un sel se dissout dans l'eau sans s'y combiner, on observe un abaissement de température, par suite du changement d'état du sel qui, de l'état solide, passe à l'état liquide et absorbe une certaine quantité de chaleur.

L'abaissement de température est plus considérable si l'on mélange le sel avec de la neige ou de la glace.

Ce phénomène a été utilisé pour la production artificielle du froid, et l'on emploie dans les laboratoires divers *mélanges réfrigérants ou frigorifiques*, dont le tableau suivant fait connaître quelques exemples :

Mélanges.		Abaissement de température.
Chlorure de potassium.....	1 partie	de 0° à — 11°,4
Eau.....	4 parties	
Azotate d'ammoniaque.....	1 partie	de 10° à — 16°
Eau.....	1 partie	
Chlorure de sodium.....	1 partie	de 0° à — 17°,7
Neige.....	1 partie	
Chlorure de calcium cristallisé.	3 parties	de 0° à — 45°
Neige.....	2 parties	

L'eau saturée d'un sel peut en dissoudre un autre : ainsi une solution saturée d'azotate de potassium dissoudra du chlorure de sodium; de plus, après avoir été additionnée de chlorure de sodium, la solution est apte à dissoudre de nouvel azotate de potassium. Nous trouverons l'explication de ce fait en parlant plus loin de l'action des sels sur les sels.

La plupart des sels ont des formes régulières et se présentent en cristaux; pour les obtenir sous cette forme, on met à profit leur solubilité. On les dissout dans l'eau, de manière à saturer la liqueur, c'est-à-dire à faire entrer en dissolution la plus grande proportion de sel possible, et comme cette solubilité est généralement plus grande à chaud qu'à froid, on opère cette saturation à l'ébullition. Par le refroidissement lent de la solution, le sel se sépare à l'état de cristaux; on appelle eaux mères la liqueur aqueuse d'où ceux-ci se sont séparés; ces eaux mères sont une solution du sel saturée à froid.

Sursaturation. — Dans certaines circonstances et avec certains sels, on observe qu'une solution saturée à chaud, se refroidissant à l'abri de l'air, reste limpide et ne laisse pas déposer le sel que la différence de température devrait amener à l'état cristallisé. On dit alors que la solution est *sursaturée.*

La sursaturation s'observe facilement avec les solutions d'alun, de sulfate de soude, d'hyposulfite de soude.

Si l'on remplit un ballon d'une solution saturée et chaude de sulfate de soude et qu'on ferme à la lampe le col étiré, on pourra ensuite le laisser refroidir sans amener la cristallisation. La solution restera limpide et ne déposera pas de cristaux, quoiqu'elle renferme *dix fois plus* de sulfate de soude qu'elle ne peut en dis-

soudre à cette température. Il y a inertie de cristallisation.

On observera le même phénomène de sursaturation en fermant le ballon simplement avec un tampon de coton qui permet l'accès de l'air tamisé à travers le coton, ou en introduisant la solution dans une éprouvette et versant sur le liquide aqueux une couche d'huile qui le sépare de l'air. Qu'on vienne à briser la pointe du ballon fermé, ou qu'on touche avec une baguette de verre ou un cristal de sulfate de soude les solutions sursaturées, elles se prendront immédiatement en masse en dégageant une grande quantité de chaleur.

L'explication de ces phénomènes longtemps obscurs a été donnée par M. Ch. Violette et par M. Gernez. Ils ont montré que les solutions sursaturées d'un sel cristallisent lorsqu'elles sont touchées par un cristal du même sel, qui trouble l'équilibre du liquide sursaturé, rompt son inertie, devient un centre de cristallisation et amène bientôt la séparation du sel.

Si l'air, non tamisé à travers du coton, si les baguettes de verre déterminent cette cristallisation, c'est que l'air renferme en suspension des particules imperceptibles, impondérables de sulfate de soude. Il se trouve en effet des traces de ce sel sur tous les objets exposés à l'air (G. Salet).

Eau de cristallisation. — Les sels cristallisent à l'état anhydre ou en combinaison avec un certain nombre de molécules d'eau, qu'on appelle *eau de cristallisation*. Le chlorure de sodium NaCl est anhydre; le sulfate manganeux cristallise au-dessous de 7° avec 7 molécules d'eau, $SO^4Mn + 7H^2O$.

Cette eau de cristallisation n'influe pas sur les propriétés chimiques; elle n'est pas nécessaire à l'exis-

tence du sel, mais elle est cause de sa forme cristalline. Toutes les fois qu'un sel hydraté se forme dans les mêmes conditions de température, il renferme la même quantité d'eau et présente la même forme. Ainsi le sulfate manganeux formé au-dessous de 7° renferme 7 molécules d'eau et est isomorphe (affecte la même forme cristalline) avec le sulfate ferreux. Si la cristallisation du sulfate manganeux a lieu entre 7° et 20°, il ne renferme que 5 molécules d'eau et est alors isomorphe avec le sulfate cuivrique.

L'eau de cristallisation peut être expulsée par la chaleur; le sel n'en a pas moins conservé ses propriétés chimiques, et, redissous dans l'eau, cristallisera de nouveau en reprenant l'eau qu'il avait perdue.

Certains sels abandonnés à l'air libre perdent peu à peu une partie de leur eau de cristallisation, en même temps que leur forme cristalline disparaît; ils deviennent opaques et se réduisent en une poussière amorphe; on les appelle *efflorescents :* tels sont le sulfate et le carbonate de sodium, le sulfate de cuivre.

D'autres, au contraire, ont une grande affinité pour l'eau; ils attirent l'humidité de l'air atmosphérique, se recouvrent de gouttes liquides et finissent par entrer en solution complète; on les appelle *déliquescents :* tels sont le *carbonate de potassium*, l'*azotate de calcium*, etc.

La présence de l'eau de cristallisation influe sur la couleur des sels; le sulfate de cuivre hydraté est bleu, tandis que, privé d'eau par la chaleur, il est blanc; si on l'arrose d'eau, il repasse à l'état de sulfate hydraté et reprend sa couleur bleue.

Eau d'interposition. — Il ne faut pas confondre l'eau de cristallisation nécessaire à la forme cristalline du sel avec l'eau dite d'interposition. Quelquefois les

cristaux, en se déposant, emprisonnent une petite quantité de l'eau où ils se sont formés; cette eau y est mécaniquement et non chimiquement retenue. Qu'on écrase ces cristaux sur une feuille de papier buvard, et ils la mouilleront. Qu'on les mette sur des charbons ardents, cette eau brusquement réduite en vapeur brisera avec bruit les parois cristallines qui la retenaient enfermée; on dit alors que le sel décrépite. Ce phénomène s'observe facilement avec le chlorure de sodium.

Point d'ébullition. — Le point d'ébullition des solutions salines est plus élevé que celui de l'eau pure; il est constant pour chaque sel. Le tableau suivant indique, pour un certain nombre de sels, le point d'ébullition des solutions saturées et la quantité de sel qu'elles renferment pour 100 parties d'eau :

NOMS DES SELS	PROPORTION DU SEL POUR 100 PARTIES D'EAU	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION
Chlorate de potasse	61,5	104°,2
Chlorure de baryum	60,1	104°,4
Carbonate de soude	48,5	104°,6
Chlorure de potassium	49,4	108°,3
Chlorure de sodium	41,2	108°,4
Chlorhydrate d'ammoniaque	88,9	114°,2
Azotate de potasse	335,1	115°,9
Chlorure de strontium	117,5	117°,8
Azotate de soude	224,8	121°,0
Carbonate de potasse	205,0	135°,0
Azotate de chaux	362,0	151°,0
Chlorure de calcium	325,0	179°,5

272. ACTION DE LA CHALEUR. — Les sels hydratés perdent leur eau de cristallisation par l'action de la chaleur; la plupart sont entièrement déshydratés à 100°. Quelques-uns sont tellement solubles dans l'eau qu'ils

se dissolvent dans leur eau de cristallisation avant de la perdre; on dit alors que le sel subit la *fusion aqueuse*. Puis, à mesure que par la chaleur l'eau s'évapore, le sel se dessèche, devient anhydre, et enfin, s'il ne se décompose pas, il fond de nouveau et subit alors la *fusion ignée*. On peut observer ces deux sortes de fusion sur le carbonate de sodium cristallisé.

Beaucoup de sels anhydres sont décomposés par la chaleur à des températures plus ou moins élevées. Tous les carbonates, excepté ceux de potassium, de sodium, de lithium, sont détruits par la chaleur; quelques sulfates, tous les chlorates, tous les azotates sont décomposés à une haute température.

La lumière agit sur quelques sels pour les décomposer : tel est le chlorure d'argent.

273. ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ. — Nous avons indiqué l'action de l'électricité sur les acides (page 88). Elle est la même sur les sels. Le métal, se comportant comme l'hydrogène, se porte au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif se rend l'élément électro-négatif si c'est un chlorure, un bromure ou un iodure :

HCl	H au pôle négatif.
Acide chlorhydrique.	Cl au pôle positif.
$CuCl^2$	Cu au pôle négatif.
Chlorure de cuivre.	Cl^2 au pôle positif.

Avec les sels oxygénés, le groupe électro-négatif oxygéné se dédouble, de telle sorte que, le métal se rendant au pôle négatif, on trouve au pôle positif l'acide et de l'oxygène libre :

$SO^4Cu + H^2O$	Cu au pôle négatif.
Sulfate de cuivre en solution.	$SO^4H^2 + O$ au pôle positif.

Si, au lieu de sulfate de cuivre, nous électrolysons du sulfate de sodium, le phénomène principal sera le même, mais il se compliquera d'une réaction secondaire. Le métal sodium se rend au pôle négatif, et, comme il décompose l'eau en se transformant en soude et dégageant l'hydrogène, nous aurons de la soude et de l'hydrogène au pôle négatif.

274. ACTION DES MÉTAUX SUR LES SELS. — Un métal peut en précipiter un autre de ses dissolutions, le métal précipitant se substituant purement et simplement au métal précipité sans qu'il y ait aucun autre phénomène chimique. Ainsi une lame de fer plongée dans la solution d'un sel de cuivre se recouvre d'une couche de ce métal, tandis qu'il se dissout une quantité proportionnelle de fer; cette substitution se représente par l'équation :

SO^4Cu	+	Fe	=	SO^4Fe	+	Cu
Sulfate de cuivre.		Fer.		Sulfate de fer.		Cuivre.

Une solution d'azotate d'argent est précipitée par le mercure, et l'argent précipité s'unissant à l'excès de mercure forme avec lui un amalgame cristallisant en longues aiguilles appelé autrefois *arbre de Diane*.

Les métaux qui décomposent l'eau à froid, sodium, lithium, calcium, baryum, etc., ne sont pas précipités par d'autres métaux; il en est de même des sels d'aluminium, de manganèse, de zinc, de fer, de chrome, de cobalt et de nickel. Quant aux sels des autres métaux, auxquels nous réunissons les combinaisons salines d'antimoine et de bismuth, on peut résumer l'action des métaux sur eux dans le tableau suivant :

Sels d'étain, — d'antimoine, — de bismuth, — de plomb, — de cuivre,	précipités par le fer et le zinc.
Sels de mercure,	précipités par le fer, le zinc et tous ceux qui précèdent.
Sels d'argent, — de platine, — d'or,	par le fer, le zinc, le cobalt et tous ceux qui précèdent.

275. **Action des acides, des bases et des sels sur les sels. — Lois de Berthollet.** — Les réactions des acides, des bases et des sels sur les sels en solution ont été formulées par Berthollet en quelques propositions qui portent le nom de lois de Berthollet.

Action des acides. — Lorsqu'un acide réagit sur un sel, il y a décomposition dans les trois cas suivants :

1° Quand l'acide est plus fixe que celui du sel.

Ainsi les carbonates sont décomposés à froid par l'acide chlorhydrique; les azotates le sont à chaud par l'acide sulfurique; sur cette loi repose la préparation de tous les acides volatils, acide carbonique, acide azotique, acide chlorhydrique, etc.

2° Quand l'acide peut former avec le métal du sel un nouveau sel insoluble.

Exemple :

$$\underset{\text{Azotate de baryum.}}{(AzO^3)^2Ba} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Sulfate de baryum (insoluble).}}{SO^4Ba} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H}$$

$$\underset{\text{Azotate d'argent.}}{AzO^3Ag} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Chlorure d'argent (insoluble).}}{AgCl} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzO^3H}$$

3° Quand le sel renferme un acide peu ou point soluble qui peut être précipité.

Exemple :

SiO^3K^2	+	$2HCl$	=	SiO^3H^2	+	$3KCl$
Silicate de potassium.		Acide chlorhydrique.		Acide silicique (insoluble).		Chlorure de potassium.

Action des bases.

1° Une base fixe décompose les sels dont les bases sont volatiles. Par exemple, les sels d'ammonium sont décomposés par l'hydrate de sodium, de potassium, par la chaux, etc.

2° Une base décompose les sels dont le métal peut fournir une base insoluble.

Exemple :

$(AzO^3)^2Pb$	+	$2KHO$	=	PbO^2H^2	+	$2AzO^3K$
Azotate de plomb.		Hydrate de potassium.		Hydrate de plomb (insoluble).		Azotate de potassium.

3° Une base décompose complètement un sel, quand, avec l'aide de celui-ci, elle peut donner un sel insoluble.

Exemple :

SO^4Na^2	+	BaO^2H^2	=	SO^4Ba	+	$2NaOH$
Sulfate de sodium.		Hydrate de baryum.		Sulfate de baryum (insoluble).		Hydrate de sodium.

Action des sels.

1° Deux dissolutions salines mélangées se décomposent lorsque les deux sels peuvent donner naissance à un troisième sel insoluble.

Exemple :

$BaCl^2$	+	SO^4Na	=	SO^4Ba	+	$2NaCl$
Chlorure de baryum.		Sulfate de sodium.		Sulfate de baryum.		Chlorure de sodium.

A cette loi, qui comprend les réactions des sels solubles, on ajoute celle-ci, qui s'applique aux sels non dissous :

2° Quand on chauffe un mélange de sels qui peuvent, par double décomposition, former un sel plus volatil, la double décomposition a lieu.

Exemple :

SO^4Hg	+	$2NaCl$	=	$HgCl^2$	+	SO^4Na^2
Sulfate mercurique.		Chlorure de sodium.		Chlorure mercurique (volatil).		Sulfate de sodium.

Les lois de Berthollet peuvent se résumer dans l'expression suivante :

Dans l'action des acides, des bases ou des sels sur les sels, il y a décomposition toutes les fois qu'il peut se former un produit insoluble ou un produit volatil.

276. Quand on mélange des solutions de sels solubles qui ne peuvent donner naissance à des sels insolubles, quoique aucune réaction apparente ne se manifeste, il y a néanmoins double décomposition, comme l'a montré Malaguti. Mais cette double décomposition n'est pas complète; il y a partage entre les acides et les métaux. Si l'on mélange des solutions de chlorure de potassium et d'azotate de sodium, il s'établit un état d'équilibre tel que les affinités se contrebalancent et que la liqueur renferme tout à la fois du chlorure de potassium, du chlorure de sodium, de l'azotate de potassium et de l'azotate de sodium.

Les proportions des nouveaux sels formés sont différentes pour chaque couple salin, et le chiffre qui indique la proportion suivant laquelle les molécules des sels primitifs entrent en réaction est appelé coefficient de décomposition. Ainsi, par le mélange d'une

solution d'une molécule d'acétate de potassium et d'une molécule d'azotate de plomb, 92 pour 100 de chaque molécule subissent la double décomposition pour donner naissance à de l'azotate de potassium et à de l'acétate de plomb. Réciproquement, par le mélange d'azotate de potassium et d'acétate de plomb, il se forme 8 pour 100 d'acétate de potassium et d'azotate de plomb. Ce second coefficient de décomposition est complémentaire du premier.

Les faits suivants mettent en évidence cette double décomposition des sels solubles donnant naissance à de nouveaux sels solubles. Le sulfate de cuivre bleu ajouté à du chlorure de sodium incolore donne une liqueur verte, parce qu'il s'est formé du chlorure de cuivre vert; de même, un mélange d'acétate de sodium et de sulfate ferrique prend la couleur rouge de l'acétate ferrique.

Une solution d'azotate de plomb et d'acétate de strontium étant additionnée d'un excès d'alcool, les sels insolubles dans l'alcool, azotate de plomb et azotate de strontium, sont précipités; tandis qu'il reste en solution les deux acétates de strontium et de plomb, preuve de la double décomposition opérée entre les sels.

Cet échange des métaux entre les sels solubles donnant naissance à des sels solubles n'est pas complet, avons-nous dit, mais arrive à un état d'équilibre que l'on représente par le coefficient de décomposition. Mais, si l'un des sels formés est insoluble, celui-ci se sépare, un nouvel état d'équilibre s'opère, amène la formation d'une nouvelle quantité de sel insoluble, et ainsi de suite jusqu'à ce que la double décomposition soit complète. La loi de Berthollet qui énonce ce fait n'est donc qu'une conséquence de la loi plus générale,

d'après laquelle les sels solubles mélangés donnent lieu à une double décomposition.

Enfin, dans le cas des sels solubles fournissant des sels également solubles, on arrive à séparer les nouveaux produits, si on les amène à une température à laquelle ils ont une solubilité moindre que leurs générateurs, vis-à-vis desquels ils sont relativement insolubles.

Ainsi un mélange de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium étant soumis à un froid de zéro, le sulfate de sodium qui se trouve dans la dissolution, étant moins soluble à cette basse température que le sulfate de magnésium, le chlorure de magnésium et le chlorure de sodium, se sépare et cristallise, et, par un emploi suffisamment prolongé du froid, on arrive à une décomposition presque complète. Balard a appliqué cette réaction à l'utilisation des eaux mères des marais salants (voy. plus loin, *Sulfate de sodium*).

CHAPITRE XIV

POTASSIUM — SODIUM

Potassium. — Potasse. — Sulfures, chlorure, bromure, iodure, carbonate, chlorate, chlorite, hypochlorite, azotate, arsénite et sulfate de potassium. — Caractères des sels de potassium. — Sodium. — Hydrate de sodium. — Sulfures, chlorure, carbonates de sodium. — Alcalimétrie. — Azotate, arséniate, hypochlorite, sulfate, sulfite, hyposulfite de sodium. — Borate de sodium ou borax. — Caractères des sels de sodium.

POTASSIUM

277. Ce métal fut découvert en 1807 par Humphry Davy, qui l'obtint en décomposant la potasse (hydrate de potassium) par une pile puissante. Gay-Lussac et Thenard parvinrent à décomposer la potasse par le fer à une température très élevée. Le procédé de Curaudeau modifié successivement par Brunner, par Mareska et Donny, et par Sainte-Claire Deville, consiste à chauffer au rouge blanc un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon obtenu par la calcination de la crème de tartre ou tartrate acide de potasse; on ajoute au mélange du carbonate de chaux; celui-ci empêche la masse de fondre et fournit de l'acide carbonique, qui facilite la distillation du métal. La réaction principale est représentée par l'équation :

$$\underset{\text{Carbonate de potassium.}}{CO^3K^2} + \underset{\text{Charbon.}}{2C} = \underset{\text{Potassium.}}{2K} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{3CO}$$

L'opération se fait dans des cylindres de fer; le potassium qui distille se rend dans un récipient en tôle, d'où il s'écoule dans un vase renfermant de l'huile de naphte.

900 grammes de crème de tartre calcinée produisent de 200 à 250 grammes de potassium.

Le potassium est un métal d'un blanc d'argent, brillant, mou comme de la cire, fondant à 62°,5 et se volatilisant au-dessous du rouge en une vapeur d'une belle couleur verte. Il est plus léger que l'eau : sa densité est égale à 0,865, son poids atomique est 39, son symbole est K.

Au contact de l'air, il se ternit et se convertit rapidement en potasse : aussi le conserve-t-on sous l'huile de naphte.

Il décompose l'eau à la température ordinaire en dégageant de l'hydrogène et se transformant en hydrate de potassium (potasse) :

H^2O	+	K	=	KHO	+	H
Eau.		Potassium.		Potasse.		Hydrogène.

La réaction est tellement énergique que le globule de métal devient rouge, et l'hydrogène s'enflamme. Le morceau de potassium brûlant tournoie sur l'eau, où il est promené par l'hydrogène qui se dégage. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, le fragment de potasse produit vient au contact de l'eau, et, comme il est chauffé au rouge, il amène la formation instantanée d'une petite quantité de vapeur d'eau, qui fait éclater le fragment de potasse et le projette de tous côtés. C'est là la cause de la petite explosion qu'on observe à la fin de l'expérience.

Le potassium est sans usages.

278. **Hydrate de potassium** (*potasse*) KHO. — Outre cet hydrate, il existe un oxyde anhydre K^2O, qui ne présente pas d'intérêt.

L'hydrate KHO se prépare par la réaction de la chaux sur le carbonate de potassium dissous dans l'eau :

CO^3K^2	+	CaO^2H^2	—	CO^3Ca	+	2KHO
Carbonate de potassium.		Hydrate de calcium (chaux).		Carbonate de calcium.		Potasse.

On prend 1 partie de carbonate de potassium, 1 partie de chaux, et 10 à 12 parties d'eau, et l'on fait bouillir le tout pendant une heure en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, parce que la réaction n'a lieu qu'en présence d'une certaine quantité d'eau.

On laisse reposer, on décante le liquide clair, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on coule le résidu sur des plaques de cuivre. Le produit se solidifie par le refroidissement et se présente sous la forme de plaques blanches, qui constituent la *potasse à la chaux*. Pour avoir la pierre à cautère, on coule la potasse dans des lingotières où elle prend la forme de cylindres.

La potasse à la chaux est mélangée d'un peu de chaux et de différents sels, sulfate, chlorure de potassium, que renferme le carbonate de potassium du commerce.

Comme elle est soluble dans l'alcool et que les sels mélangés y sont insolubles, on met à profit cette propriété pour la purifier. La potasse huileuse, à moitié refroidie, est dissoute dans l'alcool ; il se forme deux couches : l'une aqueuse, inférieure, renferme les sels étrangers ; l'autre, supérieure, est une solution alcoo-

lique de potasse pure. Il ne reste qu'à décanter la couche supérieure, distiller l'alcool et fondre le résidu pour avoir de la potasse pure, dite *potasse à l'alcool.*

L'hydrate de potassium ou potasse est un corps solide, déliquescent, excessivement caustique, fondant au rouge sombre; c'est une base énergique qui sature les acides et ramène au bleu la teinture rouge de tournesol.

Elle est employée comme caustique sous le nom de *pierre à cautère.* A cause de sa déliquescence, elle coule souvent sur la peau et donne des eschares mal circonscrites. Aussi lui préfère-t-on le *caustique de Vienne,* mélange pulvérulent formé de 50 parties de potasse caustique et de 60 parties de chaux vive.

La potasse caustique détruit rapidement la peau et plus vite encore les muqueuses. Les phénomènes de l'empoisonnement par cet agent sont les mêmes que ceux de l'intoxication par les acides; les uns et les autres sont des poisons irritants qui agissent en désorganisant les tissus.

Les lessives de potasse servent à préparer les savons mous ou savons de potasse.

279. **Sulfures de potassium.** — On connaît un grand nombre de sulfures de potassium; nous ne citerons que les suivants : le sulfhydrate KHS, correspondant à l'hydrate KHO; le sulfure K^2S, correspondant à l'oxyde K^2O, et le pentasulfure K^2S^5, que l'on peut comparer au sulfate de potassium SO^4K^2.

Le *sulfhydrate* KHS se produit quand on sature une solution de potasse par de l'acide sulfhydrique. En ajoutant à cette liqueur une quantité de potasse égale à celle qui a été saturée, et évaporant lentement la liqueur, on obtient le *monosulfure* K^2S, qui se pré-

sente sous forme de cristaux incolores très solubles dans l'eau, d'une réaction fortement alcaline :

KHO	+	H^2S	=	KHS	+	H^2O
Potasse.		Acide sulfhydrique.		Sulfhydrate de potassium.		Eau.

KHS	+	KHO	=	K^2S	+	H^2O
Sulfhydrate de potassium.		Potasse.		Sulfure de potassium.		Eau.

Le *pentasulfure* K^2S^5 est employé en médecine. On le prépare à l'état impur en fondant 1 partie de soufre et 2 parties de carbonate de potassium; il est mélangé de sulfate de potassium.

Ce pentasulfure, appelé *foie de soufre*, et *sulfure de potasse*, est solide, verdâtre à l'intérieur, brun à l'intérieur, d'une odeur d'œufs pourris. Sa solution (*sulfure de potasse liquide*) est d'un jaune foncé.

Le foie de soufre, comme tous les sulfures, est un poison violent agissant de la même manière que l'hydrogène sulfuré.

On le prescrit en bains ou en lotions pour le traitement des diverses affections cutanées, et principalement pour le traitement de la gale.

280. **Chlorure de potassium** KCl. — Il s'extrait des cendres de soudes de varechs, des eaux de la mer, et se rencontre en gisements considérables dans les mines de Stassfurt. Il est en cristaux cubiques, incolores, de la saveur du sel marin. 100 parties d'eau en dissolvent 29,2 p. à 2° et 59,5 à la température de l'ébullition. Il sert à l'obtention de divers autres sels de potassium, azotate, carbonate, chlorate, etc. On l'employait autrefois en médecine sous le nom de *sel fébrifuge de Sylvius*.

281. **Bromure de potassium** KBr. — On ajoute du

brome à une solution de potasse jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé; il se forme du bromure et du bromate de potassium :

$6KHO$	$+$	$6Br$	$=$	$5KBr$	$+$	BrO^3K	$+$	$3H^2O$
Potasse.		Brome.		Bromure de potassium.		Bromate de potassium.		Eau.

On évapore ensuite, et l'on chauffe au rouge clair le résidu pour détruire le bromate, qui dégage tout son oxygène et se convertit en bromure. On redissout le résidu dans l'eau et on l'abandonne à la cristallisation.

Le bromure de potassium est en cubes incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Sa saveur est salée et piquante.

Ce sel, très employé en médecine, doit être exempt d'iodure de potassium. Pour s'assurer de sa pureté et y reconnaître la présence de l'iodure, on prend une pincée du sel suspect, on l'écrase avec une goutte d'eau sur du papier amidonné, et l'on y fait arriver un peu de vapeur de brome, en approchant des cristaux le bouchon d'un flacon renfermant du brome. S'il y a de l'iodure de potassium, le brome déplace immédiatement l'iode, qui colore en bleu le papier amidonné, ou donne des taches noires bordées de bleu.

Le bromure de potassium est un sédatif du système nerveux; il procure, sans être narcotique, un sommeil paisible; aussi est-il prescrit comme calmant dans un grand nombre de névroses, à la dose de 2 à 4 grammes.

282. **Iodure de potassium** KI. — On peut le préparer comme le bromure en dissolvant l'iode dans une solution de potasse caustique, évaporant et calcinant, pour le convertir en iodure, l'iodate de potassium formé en même temps.

Un autre procédé consiste à traiter une solution d'iodure de fer par une solution de carbonate de potassium; le carbonate de fer se précipite, et la liqueur filtrée et concentrée fournit des cristaux d'iodure de potassium :

FeI^2	+	CO^3K^2	=	CO^3Fe	+	$2KI$
Iodure de fer.		Carbonate de potassium.		Carbonate de fer.		Iodure de potassium.

L'iodure de potassium cristallise en cubes blancs, opaques, fusibles au rouge, d'une saveur salée et âcre. Il se dissout dans les deux tiers de son poids d'eau à 18 degrés, et dans moins de la moitié à l'ébullition. Cette dissolution s'accompagne d'un abaissement sensible de température.

La solution d'iodure de potassium dissout l'iode, en se colorant en brun rouge; c'est ce qu'on appelle l'*iodure de potassium ioduré.*

L'iodure de potassium est très employé à l'intérieur et à l'extérieur pour combattre le goitre, les scrofules et les accidents de la syphilis. On l'administre à des doses variables, qui peuvent s'élever à 5 grammes par jour et même plus. Il est absorbé très rapidement et est éliminé par les urines.

283. **Carbonate de potassium** CO^3K^2. — Sous le nom générique de *potasses*, on désigne, dans le commerce, du carbonate de potassium plus ou moins mélangé de sels étrangers et provenant de diverses sources.

On en prépare de grandes quantités par la combustion du bois; les cendres sont lessivées, la lessive évaporée, et le résidu, connu sous le nom de *salin*, est calciné pour amener la destruction des dernières traces de matières organiques. Les potasses brutes sont colo-

rées en rouge par l'oxyde de fer; on les raffine en les dissolvant dans l'eau et concentrant la liqueur. Le carbonate de potasse, très soluble dans l'eau, reste dissous, tandis que la plus grande partie des sels étrangers cristallisent d'abord; il n'y a plus qu'à décanter la solution et à l'évaporer pour avoir de la *potasse* propre à tous les usages industriels et renfermant de 68 à 71 pour 100 de carbonate de potassium. Suivant leur origine, on désigne les potasses provenant de la combustion des bois sous le nom de *potasses d'Amérique, de Russie, de Dantzick.*

Une autre source de carbonate de potasse est la calcination des résidus de la fermentation des mélasses de betterave. Ces mélasses renferment tous les sels de potassium que la plante a enlevés au sol pendant sa végétation.

On retire encore de grandes quantités de carbonate de potasse du suint des moutons. Ces animaux absorbent avec leur nourriture des sels de potassium qui sont éliminés principalement par les glandes sudoripares et s'accumulent dans la laine. Par le lavage des laines brutes et l'évaporation des eaux de lavage, on obtient une masse noire, mélange de matières organiques et de sels de potassium. On la calcine dans des cornues; les matières organiques fournissent, outre de l'ammoniaque, des gaz hydrocarbonés qu'on peut appliquer à l'éclairage ou au chauffage, et le résidu de la distillation est un mélange de charbon et de carbonate de potassium, d'où l'on extrait ce dernier par lavage.

Il est bien entendu que dans les bois, les mélasses, le suint de mouton, il ne préexiste pas de carbonate de potasse, mais des sels de potassium à acides organiques, sels que la calcination convertit en carbonate.

On se procure le carbonate de potassium pur dans les laboratoires en calcinant le bitartrate de potassium (crème de tartre), reprenant par l'eau bouillante le résidu, connu sous le nom de *flux noir* et formé de charbon et de carbonate, filtrant et évaporant la solution à siccité.

Le carbonate de potassium (plus ordinairement appelé carbonate de potasse) CO^3K^2 est blanc, pulvérulent, d'une saveur caustique, bleuissant le papier rouge de tournesol; il fond à la chaleur rouge, mais n'est pas décomposé. Il est très avide d'eau et tombe en déliquescence à l'air humide.

Le carbonate de potasse du commerce est quelquefois employé en bains et en pédiluves contre le lichen, et pour combattre l'atonie des parties qui ont été longtemps le siège d'une inflammation.

Il s'en consomme de grandes quantités dans les arts pour l'obtention de la lessive de potasse des savonniers, la fabrication du cristal, du bleu de Prusse, etc.

284. **Bicarbonate de potassium** CO^3KH. — En saturant une solution de carbonate de potassium par le gaz carbonique, on obtient le carbonate acide ou bicarbonate de potassium :

CO^3K^2	+	CO^2	+	H^2O	=	$2(CO^3HK)$
Carbonate de potassium.		Gaz carbonique.		Eau.		Bicarbonate de potassium.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, non déliquescents : 100 parties d'eau en dissolvent 26, 91 à 20°. Par l'ébullition de sa solution, il dégage du gaz carbonique et repasse à l'état de carbonate neutre. Il est à peu près inusité.

285. **Chlorate de potassium** ClO^3K. — On dirige un courant de chlore dans une solution concentrée de

potasse, marquant 31° Baumé, et, après saturation, on porte à l'ébullition. Par le refroidissement, le chlorate de potassium cristallise; le chlorure, plus soluble, reste dans la liqueur. La réaction du chlore sur la potasse est la même que celle de l'iode et du brome :

$6KHO$	$+$	$6Cl$	$=$	$5KCl$	$+$	ClO^3K	$+$	$3H^2O$
Potasse.		Chlore.		Chlorure de potassium.		Chlorate de potassium.		Eau.

Ce procédé, où les 5/6 du chlore et de la potasse sont employés à produire du chlorure de potassium, est peu avantageux.

Il est préférable de saturer, par le chlore, un mélange de 100 parties d'eau, 300 parties de chaux et 154 parties de chlorure de potassium, puis de faire bouillir la liqueur. Il se forme de l'hypochlorite de calcium, que l'ébullition transforme en chlorate et chlorure de calcium; mais, pendant le refroidissement de la liqueur, il y a, entre le chlorate de calcium et le chlorure de potassium, une double décomposition déterminée par la faible solubilité du chlorate de potassium à froid. Celui-ci se sépare, et il ne reste dans la liqueur que du chlorure de calcium.

Le chlorate de potassium, chlorate de potasse, appelé autrefois *muriate suroxygéné de potasse*, est blanc, cristallisé en lames hexagonales anhydres et inaltérables à l'air. A 15°, 100 parties d'eau n'en dissolvent que 6 parties et 12 parties à 35°. La solution saturée à l'ébullition renferme 60 parties de chlorate pour 100 parties d'eau, et bout à 104°.

Soumis à l'action de la chaleur, il perd son oxygène et se convertit en chlorure de potassium; cette décomposition est facilitée par la présence de certains oxydes métalliques (voy. page 17).

Ce sel est un oxydant énergique ; projeté sur des charbons ardents, il fuse comme l'azotate de potassium et active la combustion. Mélangé avec du soufre ou du phosphore, il détone violemment par le choc. Aussi a-t-on essayé de le faire entrer dans la fabrication de la poudre à canon, mais il donne une poudre brisante et détériorant rapidement les armes. Mélangé à du sulfure d'antimoine, ou à du prussiate de potasse et du sucre, il fournit des poudres explosibles par le choc, employées dans la fabrication d'amorces fulminantes, de torpilles et de fougasses. Ces poudres sont d'un maniement dangereux et ont donné déjà lieu à de terribles accidents, à cause de leur facile inflammabilité.

Le chlorate de potassium traité par l'acide chlorhydrique dégage du chlore et des composés oxygénés de chlore, qui oxydent énergiquement les matières organiques en les transformant en eau et en acide carbonique. On utilise cette réaction, comme nous l'avons déjà vu, pour détruire les matières organiques dans la recherche de quelques poisons minéraux.

En médecine, on emploie le chlorate de potassium dans le traitement des inflammations de la bouche et du pharynx, soit en potion, soit en gargarisme. Ce sel, absorbé dans l'organisme, est en partie éliminé par les glandes salivaires.

286. **Hypochlorite de potassium.** — Sous les noms d'*eau de Javelle*, *chlorure de potasse*, *hypochlorite de potasse*, on désigne une solution d'hypochlorite de potassium et de chlorure de potassium obtenue en saturant de chlore une solution étendue et froide de potasse ou de carbonate de potasse (7 parties de carbonate de potasse pour 100 parties d'eau) :

$$\underset{\text{Potasse.}}{2KHO} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de potassium.}}}{KCl} + \underset{\substack{\text{Hypochlorite}\\\text{de potassium.}}}{ClOK} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

L'hypochlorite de potassium est un décolorant qui agit par son oxygène sur les matières oxydables; il se dédouble en leur fournissant de l'oxygène et passant à l'état de chlorure de potassium.

En présence des acides, même les plus faibles, comme l'acide carbonique, il donne de l'acide hypochloreux :

$$\underset{\substack{\text{Hypochlorite}\\\text{de potassium.}}}{2ClOK} + \underset{\substack{\text{Gaz}\\\text{carbonique.}}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Carbonate}\\\text{de potassium.}}}{CO^3K^2} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{hypochloreux.}}}{2ClOH}$$

et deux molécules d'acide hypochloreux se dédoublent en eau, en chlore et en oxygène (voy. page 100) :

$$\underset{\substack{\text{Acide}\\\text{hypochloreux.}}}{2ClOH} = \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Comme tous les hypochlorites, il est peu stable; par l'ébullition de ses solutions, il se transforme en chlorate et chlorure :

$$\underset{\substack{\text{Hypochlorite}\\\text{de potassium.}}}{3ClOK} = \underset{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de potassium.}}}{2KCl} + \underset{\substack{\text{Chlorate}\\\text{de potassium.}}}{ClO^3K}$$

287. **Azotate de potassium** AzO^3K. — L'azotate de potassium, *azotate de potasse*, *nitre* ou *salpêtre*, se produit dans les lieux humides où des matières animales se trouvent au contact du carbonate de potassium. On le rencontre mélangé aux azotates de calcium, de magnésium, de sodium, formant des efflorescences sur

les murs des écuries, des caves, des bergeries, etc. On le trouve aussi dans certaines plaines de la Chine, de l'Inde et de l'Égypte formant des efflorescences à la surface du sol; dans d'autres régions, comme au Chili et au Pérou, au lieu d'azotate de potasse, c'est de l'azotate de soude dont on rencontre des gisements. Longtemps on a attribué la production des azotates à l'oxydation lente de l'ammoniaque fournie par les déjections animales, et l'on admettait que cette oxydation s'accomplissait sous l'influence des corps poreux, comme le sol, les pierres, pour donner naissance à de l'acide azotique, qui ensuite se convertissait en azotate au contact des sels de potassium, de calcium, de sodium, etc. Comme un mélange d'ammoniaque et d'air dirigé sur de l'éponge de platine chauffée au rouge donne de l'acide azotique, on croyait avoir démontré l'action des corps poreux sur la formation des azotates. Cependant le mode de production n'est pas comparable, puisque dans l'expérience de la mousse de platine on opère à une haute température.

Les expériences remarquables de MM. Schlœsing et Müntz ont donné enfin l'explication de la formation des azotates dans le sol. MM. Schlœsing et Müntz ont montré que la nitrification est un acte physiologique qui s'accomplit sous l'influence d'un ferment organisé. En effet, tous les agents qui empêchent le développement des ferments (temp. de 100°, chloroforme) arrêtent la nitrification; d'un autre côté, en faisant circuler de l'ammoniaque dans des tubes remplis de gravier roulé et poli, et ne présentant aucune porosité, ils ont transformé cette ammoniaque en acide azotique par l'addition d'eau d'égout, qui renferme les germes du ferment organisé.

En Europe, on a retiré longtemps le salpêtre des

murs, des vieux plâtras ou des nitrières artificielles dans lesquelles on réunissait les conditions favorables à sa production. Aujourd'hui, on prépare presque tout l'azotate de potassium nécessaire à la consommation industrielle, en décomposant, par le chlorure de potassium, l'azotate de sodium naturel, dont il existe des gisements considérables au Chili et au Pérou.

Quand on mélange des solutions d'azotate de sodium et de chlorure de potassium, il s'opère cette double décomposition partielle, ce partage dont nous avons parlé en traitant des sels, et il se forme d'abord un peu de chlorure de sodium et d'azotate de potassium :

AzO^3Na	+	KCl	=	AzO^3K	+	$NaCl$
Azotate de sodium.		Chlorure de potassium.		Azotate de potassium.		Chlorure de sodium.

Les solutions sont portées à l'ébullition; le chlorure de sodium, peu soluble à chaud, se dépose pendant l'évaporation, de sorte que l'équilibre est rompu et qu'une nouvelle portion de sels fait la double décomposition.

Cette transformation de l'azotate de sodium en salpêtre s'opère en dissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante 100 kilog. d'azotate de sodium et 87 kilog. 300 grammes de chlorure de potassium. On concentre la liqueur par l'ébullition, et l'on enlève le chlorure de sodium au fur et à mesure qu'il se dépose.

Quand la solution marque 45° Baumé, on la laisse écouler dans des bassins, et on l'agite pendant la cristallisation, afin qu'elle donne de petits cristaux.

Le salpêtre brut doit être raffiné; on le fait cristalliser une seconde fois en petits cristaux, et, après que ceux-ci sont égouttés, on les lave avec une solution de salpêtre pur, qui déplace le liquide emprisonné dans

la masse cristalline et renfermant encore des traces de chlorures de potassium et de sodium. Le salpêtre destiné à la fabrication de la poudre ne doit pas renfermer plus d'un gramme de chlorure sur trois kilogrammes.

L'azotate de potassium cristallise en prismes réguliers à six pans, ordinairement striés et creux, d'une saveur salée et fraîche. Soumis à l'action de la chaleur, il perd au rouge une partie de son oxygène et se convertit en azotite; par une plus forte chaleur, l'azotite est ensuite décomposé et laisse de la potasse anhydre.

Il est soluble dans l'eau; sa solubilité augmente très rapidement avec la température, car 100 parties d'eau en dissolvent 13, 32 à 0°, 75,6 à 45° et 246 à 100°. Il est insoluble dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'alcool faible.

Projeté sur des charbons ardents, il fuse en activant la combustion. Il se comporte en effet comme oxydant; nous avons vu que, mélangé avec de l'antimoine et projeté dans un creuset au rouge, il convertit ce métalloïde en antimoniate de potassium.

288. L'azotate de potassium, à la dose de 2 à 4 grammes, est prescrit comme diurétique, car il est rapidement éliminé par les reins et active la sécrétion de ces organes. A la dose de 4 à 10 gr., il agit sur la circulation, qu'il ralentit en diminuant la plasticité du sang. Aussi l'emploie-t-on dans le rhumatisme articulaire aigu.

A la dose de 20 à 30 grammes, administrés en une fois, il est toxique et peut amener la mort.

Dans les cas d'empoisonnement, on le retire des organes ou des matières des vomissements en les faisant bouillir avec de l'eau distillée, filtrant et concentrant la solution. On caractérise les cristaux de nitre

recueillis au moyen des réactions indiquées pour la recherche de l'acide azotique (voy. page 195).

289. *Poudre de guerre.* — Un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon s'enflamme à 300°; le nitre abandonne son oxygène au charbon, qu'il transforme en acide carbonique; l'azote est mis en liberté, et le soufre s'unissant au potassium donne du sulfure de potassium. La grande quantité de gaz carbonique et d'azote produits instantanément à une haute température rend compte des effets explosifs de ce mélange, qui n'est autre que la poudre.

La réaction de déflagration de la poudre est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Azotate de potassium.}}{2AzO^3K} + \underset{\text{Soufre.}}{S} + \underset{\text{Charbon.}}{3C} = \underset{\text{Sulfure de potassium.}}{K^2S} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{3CO^2}$$

Ces proportions correspondent, pour 100 du mélange, à 74,8 de salpêtre, 11,9 de soufre et 13 3 de charbon. Ce sont à peu près celles qu'on adopte pour la fabrication des poudres. La poudre de guerre française renferme : azotate de potassium, 75,0; soufre, 12,5; carbone, 12,5.

Si l'on calcule le volume de gaz représenté par l'équation précédente, on voit qu'à 0° il serait au moins 200 fois plus grand que le volume de la poudre qui lui a donné naissance. Comme la température développée par la réaction est de plus de 1200°, les gaz sont énormément dilatés et occupent un volume considérable.

290. **Arsénite de potassium.** — On l'emploie en solution pour l'usage médical sous le nom de *liqueur de Fowler*. La liqueur de Fowler se prépare par l'ébullition de 5 gr. d'acide arsénieux, 5 gr. de carbonate de

potassium et 500 gr. d'eau distillée. Après dissolution on laisse refroidir, on ajoute 16 gr. d'alcoolat de mélisse pour aromatiser, et l'on remplace l'eau évaporée pendant l'ébullition, de manière que le tout pèse 500 gr. 100 gr. de liqueur de Fowler renferment 1 gr. d'acide arsénieux. On la prescrit à la dose de 2 ou 3 gouttes par jour dans tous les cas où l'acide arsénieux est indiqué.

291. **Sulfate de potassium** SO^4K^2. — Il est cristallisé en prismes orthorhombiques à six faces, solubles dans 16 parties d'eau froide et 5 d'eau bouillante.

C'est un purgatif peu employé. On ne doit pas le confondre, au point de vue de ses effets, avec le sulfate de sodium; il agit à la dose de 4 à 8 grammes. A la dose de 30 grammes, il est toxique.

292. CARACTÈRES DES SELS DE POTASSIUM. — Ils sont presque tous solubles, incolores et ne présentent pas de réactions colorées qui les fassent immédiatement reconnaître dans l'analyse.

Le chlorure de platine y produit un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Les sels ammoniacaux donnent également un précipité avec le chlorure de platine, mais le précipité de chlorure de platine et d'ammonium ne laisse que du platine à la calcination, tandis que celui que fournissent les sels de potassium laisse, outre le platine, du chlorure de potassium.

L'acide hydrofluosilicique forme un précipité gélatineux, opalescent, de fluorure double de silicium et de potassium.

Dans les solutions concentrées, l'acide tartrique en excès détermine la formation de crème de tartre ou tartrate acide de potassium, précipité cristallin.

Le sulfate d'alumine donne également dans les solutions concentrées un précipité cristallisé d'alun.

SODIUM

293. Découvert par Humphry Davy, en même temps que le potassium, le sodium s'obtient par les mêmes procédés. On le prépare en chauffant au rouge le carbonate de sodium avec de la craie et du charbon. Grâce aux perfectionnements apportés par Sainte-Claire Deville, le sodium, qui coûtait encore en 1853 de 800 à 1000 francs le kilogramme, ne revient plus aujourd'hui qu'à 8 francs. Son poids atomique est 23; son symbole Na.

Le sodium se rapproche du potassium par ses propriétés; il est moins oxydable et peut être fondu et coulé au contact de l'air, sans prendre feu. Il décompose l'eau moins énergiquement que le potassium, et la chaleur produite n'est pas suffisante pour enflammer l'hydrogène dégagé par un globule de sodium. Mais si l'on enveloppe le sodium dans du papier, de manière qu'il ne puisse courir à la surface de l'eau où il se refroidirait, il décompose l'eau avec flamme comme le potassium.

Récemment coupé, il est d'un blanc d'argent et se ternit rapidement à l'air en se couvrant d'une couche de soude, qui le préserve contre une oxydation plus profonde; aussi n'est-il pas essentiel de le conserver dans l'huile de naphte.

Il fond à 95 degrés et bout au rouge. Sa densité est de 0,97.

Le sodium est très employé dans les recherches de laboratoire; dans l'industrie, il sert à la fabrication de l'aluminium.

294. **Hydrate de sodium** (*soude*) NaOH. — La soude se prépare comme la potasse par l'ébullition du carbonate de sodium avec de la chaux, en présence de 12 parties d'eau. Elle est en plaques blanches et dures; exposée à l'air, elle en attire l'humidité pour tomber en déliquescence, puis elle fixe l'acide carbonique et se convertit en carbonate de sodium, qui, étant efflorescent, forme une masse sèche.

Elle agit sur les tissus comme la potasse et peut lui être entièrement comparée au point de vue de ses réactions.

On consomme de grandes quantités de lessive de soude pour la fabrication des savons durs.

295. **Sulfures de sodium.** — Quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de soude, il se sépare des cristaux incolores de monosulfure renfermant 9 molécules d'eau de cristallisation $Na^2S,9H^2O$, tandis qu'il reste en solution du sulfhydrate NaHS. Le monosulfure est employé dans la préparation de quelques eaux minérales sulfureuses artificielles. Il entre dans la composition du bain de Barèges.

296. **Chlorure de sodium** NaCl. — Très répandu dans la nature, le chlorure de sodium se trouve dans le sol de certaines contrées en gisements considérables (sel gemme), ou dissous dans les eaux de la mer et de diverses sources (sel marin).

Les gisements de sel gemme sont nombreux. Les plus importants en Europe sont ceux de Wieliczka, près de Cracovie; ils sont exploités depuis le XIII^e^ siècle, et occupent une longueur de 200 lieues, sur une largeur qui atteint jusqu'à 40 lieues. En France, on exploite les gisements de Dieuze et de Vic, dans le département de la Meurthe, et de Dax, dans le département des Landes.

On extrait le sel gemme comme les pierres des carrières. Il est souvent coloré par des oxydes métalliques ou des matières organiques en jaune, en brun, en rouge, en violet; quelquefois il est mélangé de matières terreuses; on le purifie alors par dissolution, décantation et cristallisation. Dans diverses régions, on opère la dissolution dans la mine même, en y faisant arriver de l'eau, qui, au bout de vingt-quatre heures, est chargée de sel et que l'on retire au moyen de pompes.

Quand le sel est très profond, on va le chercher par des trous de sonde, dans lesquels on introduit des tuyaux percés à leur partie inférieure et munis d'une pompe à la partie supérieure. On introduit de l'eau qui se charge peu à peu de sel et est ensuite enlevée par la pompe. Autrefois on utilisait les sources salées qui renferment moins de 5 p. 100 de sel en concentrant les eaux au moyen des *bâtiments* de *graduation*. Ceux-ci étaient formés de masses de fagots disposés dans des hangars couverts, ayant une longueur de 100 mètres, une épaisseur de 10 mètres. L'eau, amenée au haut de ces tas de fagots, filtrait à travers leurs interstices et présentait une large surface à l'évaporation. Après cette première concentration, elle était évaporée dans des chaudières. Depuis que, par la méthode des trous de sonde, on obtient des eaux riches en sels, on a renoncé aux bâtiments de graduation, qui occupaient un grand espace de terrain.

Les eaux salées sont concentrées à feu nu dans des chaudières larges et peu profondes. Il se sépare d'abord un sulfate double de sodium et de calcium désigné sous le nom de *schlot;* puis on décante la solution dans de nouvelles chaudières, où l'on termine l'évaporation et où le sel se dépose. Quant au schlot, il est réservé pour l'obtention du sulfate de sodium.

Enfin l'eau de la mer contient 25 à 27 grammes de chlorure de sodium par litre : l'extraction du sel se fait par évaporation spontanée à l'air libre, pendant les chaleurs de l'été, dans des bassins peu profonds placés près de la mer et appelés *marais salants*. Après avoir laissé l'eau de mer s'éclaircir dans un premier bassin, où elle dépose les matières terreuses tenues en suspension, on l'introduit dans les marais salants, où, après un ou deux jours de chaleur, le sel se sépare. On le recueille, on le réunit en tas sur le banc de terre qui forme la paroi du marais salant, et on laisse le sel s'égoutter et abandonner les sels déliquescents, comme le chlorure de magnésium, dont il était mélangé. On obtient ainsi le gros sel ou sel gris, qui a besoin d'une cristallisation pour être blanc et pur.

297. Le chlorure de sodium cristallise en cubes comme le chlorure de potassium. Quand la cristallisation se fait tranquillement, les cristaux cubiques s'agglomèrent en *trémies*. On donne ce dernier nom à des sortes de pyramides quadrangulaires creuses, dont les faces sont constituées par une série de gradins.

Le chlorure de sodium est anhydre, mais ses cristaux retiennent de l'eau d'interposition. Quand on le projette sur des charbons ardents, il décrépite par suite du passage brusque de l'eau d'interposition à l'état de vapeur.

100 parties d'eau dissolvent, à 13°,35 parties de chlorure de sodium, et la solubilité n'augmente guère avec la température, car elles n'en dissolvent que 40,4 à 100°. Une eau saturée de sel marin à 100° renferme 29 p. 100 de sel marin, et bout à 108°.

L'eau chargée de sel marin ne se congèle qu'à plusieurs degrés au-dessous de zéro.

Chauffé au rouge, le chlorure de sodium se volatilise

sans se décomposer. A la même température, sous l'influence simultanée de l'eau et de la silice, il se décompose avec formation de silicate de sodium et dégagement de gaz chlorhydrique :

$2NaCl$	$+$	SiO^2	$+$	H^2O	$=$	SiO^3Na^2	$+$	$2HCl$
Chlorure de sodium.		Silice.		Eau.		Silicate de sodium.		Acide chlorhydrique.

On utilise cette réaction pour le vernissage des poteries de grès, sur lesquelles on projette du sel marin humide quand elles sont fortement chauffées, et qui se recouvrent d'un vernis de silicate double de sodium et d'aluminium.

Outre ses usages domestiques, le sel est employé à la préparation de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium.

298. **Carbonate de sodium.** — Sous le nom générique de *soudes*, on désigne dans l'industrie le carbonate de sodium impur. Ce sel se trouve dans les cendres de divers végétaux marins, les *barilles*, les *salsoles*, qui croissent sur les côtes de Languedoc et de Provence. L'incinération de ces végétaux donne la soude naturelle du commerce.

Les cendres des fucus et des varechs qui sont recueillis sur les côtes de Normandie et de Bretagne sont appelées à tort soudes de varechs, car elles ne renferment que très peu de carbonate de sodium, et sont principalement composées de chlorure de sodium, de sulfate et de chlorure de potassium, et d'un peu d'iodures et de bromures alcalins (voyez BROME, page 104).

Pendant longtemps, toutes les soudes du commerce étaient fournies par l'Espagne et connues sous les noms de soudes d'Espagne, soudes d'Alicante.

A la fin du siècle dernier, quand la République française était en guerre avec l'Europe entière, les relations commerciales furent supprimées, et les soudes d'Espagne ne vinrent plus alimenter notre industrie. La Convention nationale fit appel aux chimistes français, comme elle l'avait déjà fait pour la production de l'acier, l'obtention du salpêtre, la fabrication rapide de la poudre. Nicolas Leblanc, qui depuis plusieurs années s'occupait de transformer en soude le chlorure de sodium, répondit à l'appel de la patrie et fit connaître son procédé.

Pour convertir le sel marin en carbonate de sodium, on commence par le faire passer à l'état de sulfate de sodium, au moyen de l'acide sulfurique, puis on décompose le sulfate de sodium par un mélange de charbon et de calcaire (carbonate de calcium).

A cet effet, on broie et on mélange intimement, sous des meules verticales, du sulfate de sodium, de la craie et de la houille dans les proportions suivantes :

Sulfate de soude	1000
Craie	1000
Houille	350

On chauffe ce mélange dans des fourneaux à réverbère, à voûte surbaissée, en ayant soin de brasser de temps en temps avec un ringard de fer. Le tout se ramollit à une température rouge et acquiert une consistance pâteuse. Après quatre ou cinq heures de calcination, le mélange demi-fluide est brassé, ramassé à l'aide de râteaux de fer et introduit dans des caisses de tôle où il se refroidit. Immédiatement, on recharge le four de nouveau, de telle sorte que la fabrication est continue. Le produit de cette opération, *soude artificielle brute*, est en masses d'un gris bleuâtre, d'une

teneur de 35 à 40 p. 100 de carbonate de soud
langé d'un peu de soude caustique, et renferm
outre du charbon et divers sels, principaleme
sulfure de calcium.

Dans cette réaction, le charbon s'empare de
gène du sulfate de sodium et le transforme en su

$$\underset{\text{Sulfure de sodium.}}{SO^4Na^2} + \underset{\text{Charbon.}}{2C} = \underset{\text{Sulfure de sodium.}}{Na^2S} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{2CO^2}$$

D'autre part, le carbonate de chaux, réagissant
haute température sur le sulfure de sodium,
du sulfure de calcium et du carbonate de soude.

$$\underset{\text{Sulfure de sodium.}}{Na^2S} + \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CO^3Ca} = \underset{\text{Sulfure de calcium.}}{CaS} + \underset{\text{Carbonate de sodium.}}{CO^3Na^2}$$

On raffine la soude brute en la lessivant pour l
les substances insolubles, charbon, craie non d
posée et sulfure de calcium, et évaporant la solu
siccité. Le produit, qui contient de 70 à 80 p. 1
carbonate de sodium, est livré au commerce s
nom de sel de soude.

En faisant cristalliser plusieurs fois le sel de s
on obtient le carbonate de sodium pur.

Depuis quelques années, un nouveau procédé
tention du carbonate de soude tend à remplacer ce
Leblanc. Ce procédé, dit à l'ammoniaque, est ba
la double décomposition du bicarbonate d'ammon
et du chlorure de sodium, qui donne naissance à
carbonate de soude et à du chlorhydrate d'ammoni

$$\underset{\text{Bicarbonate d'ammoniaque.}}{CO^3\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{NaCl} = \underset{\text{Bicarbonate de soude.}}{CO^3\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorhy d'ammoni}}{AzH}$$

La formation du bicarbonate de soude est due à la faible solubilité de ce sel à froid. Pour le transformer en carbonate neutre, il suffit de le calciner :

$$2\left(CO^3\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right.\right) = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$$

Bicarbonate de soude. — Carbonate de soude. — Acide carbonique. — Eau.

Dans ce mode d'obtention, le chlorure de sodium est seul perdu, car on régénère l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque au moyen de la chaux et on utilise l'acide carbonique provenant de la décomposition du bicarbonate de soude en le dirigeant dans l'ammoniaque, qu'il sature en partie. L'autre quantité d'acide carbonique nécessaire pour amener la saturation complète de l'ammoniaque est fournie par la combustion du coke.

MM. Schlœsing et Rolland avaient réalisé, dès 1855, la production industrielle du carbonate de soude par le procédé dit à l'ammoniaque; mais, en présence des droits élevés qu'une administration inintelligente maintenait sur le chlorure de sodium destiné à être transformé en sel de soude, ce procédé ne put lutter contre celui de Leblanc. Il a été repris en Belgique par M. Solvay, qui a perfectionné le mode opératoire et fournit aujourd'hui à l'industrie une grande quantité de carbonate de sodium.

Le carbonate de sodium cristallise en gros prismes rhomboïdaux, transparents, renfermant 10 molécules d'eau de cristallisation, ce qui correspond à 62 p. 100 d'eau; il est représenté par la formule $CO^3Na^2 + 10H^2O$.

Ces cristaux sont efflorescents; exposés à l'air, ils perdent de l'eau et deviennent opaques. Par l'action de

la [illegible] ils fondent dans leur eau de cristallisation, qui s'évapore peu à peu; au rouge, le carbonate de sodium supporte la fusion ignée sans se décomposer.

Le sel cristallisé se dissout dans l'eau, et son maximum de solubilité est à 38 degrés :

100 p. d'eau dissolvent....	à 15°	63,20	de sel hydraté.
—	à 30°	273,64	—
—	à 38°	1142,17	—
— .. .	à 104°	539,63	—

Il est insoluble dans l'alcool, tandis que la soude y est soluble; ce caractère permet de les séparer. Sa saveur est caustique; il bleuit le papier rouge de tournesol.

Le carbonate de soude est employé dans des fabrications diverses, qui en consomment des quantités considérables. Il sert au blanchiment du fil et du coton; traité par la chaux, il donne la solution de soude caustique, appelée *lessive des savonniers*, employée pour la fabrication des savons ordinaires, etc.

299. **Bicarbonate de sodium** CO^3NaH. — Le bicarbonate de sodium, carbonate acide ou sel de Vichy, prend naissance par l'action du gaz carbonique sur le carbonate neutre :

$$\underset{\text{Carbonate de sodium.}}{CO^3Na^2} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Carbonate acide de sodium.}}{2(CO^3NaH)}$$

On le prépare en grand à Vichy en utilisant l'acide carbonique qui sort spontanément des sources. Le gaz carbonique est dirigé dans des chambres où du carbonate de soude est étendu sur des toiles claires. Comme le carbonate neutre renferme 10 molécules d'eau de cristallisation, et que le bicarbonate formé est anhydre,

il s'écoule de l'eau qui entraîne un peu des deux carbonates, ainsi que les sels étrangers contenus dans le sel de soude du commerce.

Le bicarbonate de sodium est incolore, cristallisé en prismes rectangulaires à quatre pans, d'une réaction et d'une saveur alcalines, peu solubles dans l'eau. Par l'ébullition de sa solution, il perd du gaz carbonique et passe à l'état de carbonate neutre.

Ce sel est employé à la préparation des eaux gazeuses; dans les petits appareils à eau de Seltz artificielle, on fait réagir l'acide tartrique sur le bicarbonate de sodium.

Il est prescrit en médecine comme antiacide dans certaines formes de dyspepsie, et contre les affections calculeuses; c'est à lui que les eaux de Vichy doivent leurs propriétés.

300. **Sesquicarbonate de sodium.** — On trouve en Égypte, en Hongrie et en Amérique un carbonate de sodium, appelé *natron,* qui a été longtemps, avec les soudes d'Espagne, une des sources du carbonate de soude du commerce.

Ce sel est une combinaison de carbonate neutre (une molécule) et de carbonate acide (deux molécules), cristallisant avec trois molécules d'eau :

$$CO^3Na^2,2(CO^3NaH) + 3H^2O.$$

Ce sesquicarbonate est inaltérable à l'air; mais par l'ébullition de sa solution il perd de l'acide carbonique et passe à l'état de carbonate neutre.

301. **Alcalimétrie.** — Les potasses et les soudes du commerce n'ont de valeur que par la quantité de potasse KHO ou de soude NaOH qu'elles peuvent fournir. Pour doser la potasse ou la soude correspondant

aux carbonates contenus dans les sels du commerce, on a recours au procédé d'analyse appelé *alcalimétrie* et basé sur les faits suivants :

1° La potasse et la soude libres ou à l'état de carbonates bleuissent la teinture rouge de tournesol.

2° Les acides énergiques saturent ces alcalis de manière à donner des sels neutres, de telle sorte qu'après neutralisation par les acides, une seule goutte d'un acide même étendu ramène au rouge le tournesol bleui par les alcalis. On sait qu'une molécule d'acide sulfurique SO^4H^2, pesant 98, neutralise deux molécules d'hydrate de potassium KHO, pesant chacune 56, c'est-à-dire que 98 parties de SO^4H^2 neutralisent 112 de potasse.

Par conséquent, si une quantité quelconque de potasse du commerce sature 98 grammes d'acide sulfurique, c'est que cette quantité renfermait 2×56 ou 112 d'hydrate de potassium.

Ceci posé, voici comment on opère. On prend de l'acide marquant 66° Baumé, on le distille en rejetant les premières portions, et l'on recueille le second tiers, qui est de l'acide SO^4H^2 à peu près pur. On pèse 98 grammes de cet acide, on l'introduit dans un flacon d'un litre jaugé, et on l'étend d'eau de manière à avoir un litre de liquide après refroidissement. 50 centimètres cubes de cette liqueur renferment 4 gr. 9 d'acide sulfurique, c'est-à-dire une quantité suffisante pour saturer 5 gr. 6 d'hydrate de potassium KHO ou 4 gr. 7 de la potasse supposée anhydre et représentée par la formule K^2O. C'est à cet oxyde anhydre qu'on est convenu de rapporter le titre des potasses du commerce.

Ceci fait, on introduit les 50 centimètres cubes de la liqueur dans une burette graduée en demi-centimètres cubes : ils occupent donc 100 divisions. On pèse 4 gr. 7

de la potasse à essayer, on les dissout dans l'eau, on ajoute de la teinture bleue de tournesol et l'on verse goutte à goutte la liqueur acide, jusqu'à ce que le tournesol passe au rouge vif.

Il est évident qu'à ce moment toute la potasse est saturée.

Si pour arriver à ce résultat il avait fallu employer les 100 divisions de la burette, correspondant à 4 gr. 9 d'acide sulfurique, c'est que les 4 gr. 7 de potasse essayée eussent été de l'oxyde anhydre K^2O. S'il n'en a fallu que 60 divisions, c'est que les 4 gr. 7 de potasse essayée renfermaient 60 pour 100 d'oxyde anhydre K^2O.

Toutes les fois qu'on indique le titre d'une potasse en disant qu'il est de 60, 70, 80, etc., on veut dire qu'elle renferme 60, 70, 80, etc., pour 100 d'oxyde anhydre K^2O. On transforme facilement ce chiffre en la quantité correspondante d'hydrate de potassium KHO, puisque 94 parties d'oxyde K^2O correspondent à 112 d'hydrate KHO. L'essai se fait de même avec les soudes; seulement la molécule d'hydrate de sodium NaOH étant 40, et celle de l'oxyde Na^2O étant 62, on prend, pour les 50 centimètres cubes de liqueur acide renfermant 4,9 d'acide sulfurique, un échantillon de soude du poids de 3 gr. 1, puisque 98 grammes d'acide sulfurique saturent 62 grammes d'oxyde de sodium Na^2O.

302. **Azotate de sodium** AzO^3Na. — Ce sel, cristallisé en rhomboèdres qui se rapprochent du cube, se trouve en gisements importants au Chili et au Pérou : de là son nom de *nitre cubique du Chili*. Comme il attire légèrement l'humidité de l'air, il ne peut remplacer l'azotate de potassium dans la fabrication de la poudre. Par double décomposition avec le chlorure de potassium, il fournit du salpêtre; on l'emploie aussi

pour obtenir l'acide azotique. On en consomme de grandes quantités comme engrais.

303. **Arséniate de sodium** $AsO^4Na^2H + 7H^2O$. — L'arséniate disodique est le seul employé; on le prépare en chauffant au rouge un mélange de 126 parties d'anhydride arsénieux et de 200 parties d'azotate de sodium. Il se forme de l'arséniate monosodique AsO^4NaH^2, qu'on dissout dans l'eau bouillante et qu'on sature par le carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline. La liqueur filtrée et évaporée donne l'arséniate disodique cristallisé en prismes à six pans. La solution de ce sel dans l'eau, dans les proportions de 5 centigrammes pour 30 grammes d'eau, constitue la *liqueur arsenicale de Pearson.*

304. **Hypochlorite de sodium**. — Ce sel se prépare, comme le sel correspondant de potassium, par l'action d'un courant de chlore sur une solution étendue et froide de soude. Outre l'hypochlorite ClONa, il se forme en même temps du chlorure de sodium. Le mélange de ces deux sels dissous dans l'eau est aussi connu sous les noms de *chlorure d'oxyde de sodium* et de *liqueur de Labarraque*. C'est l'hypochlorite de soude qu'on emploie le plus souvent comme désinfectant dans le traitement des plaies.

305. **Sulfate de sodium**. — Le sulfate de sodium ou de soude, qui cristallise avec dix molécules d'eau, $SO^4Na^2 + 10H^2O$, a été découvert par Glauber. Appelé aussi *sel de Lorraine*, *sel admirable de Glauber*, le sulfate de sodium se trouve dans plusieurs sources, à Château-Salins, Moyenvic, Dieuze. Il se rencontre en dépôts considérables dans les vallées de l'Ebre, où on l'exploite. Il s'extrait des eaux de la mer et des sources salées; on le prépare en grand par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, opéra-

tion qui fournit en même temps de l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de soude n'existe qu'en petites quantités dans les eaux de la mer, qui contiennent du sulfate de magnésium et du chlorure de sodium; mais, lorsque ces deux derniers sels sont en présence et qu'on abaisse la température au-dessous de zéro, il se fait une double décomposition, du sulfate de sodium se dépose à l'état de cristaux, et il reste en solution du chlorure de magnésium très soluble.

Balard a appliqué cette réaction aux eaux mères des marais salants et a créé une industrie nouvelle en utilisant ces eaux mères, qui jusqu'alors étaient rejetées et qui peuvent fournir du sulfate de sodium et du chlorure de potassium. Après qu'on a recueilli le chlorure de sodium, on laisse évaporer les eaux mères jusqu'à production d'un premier dépôt formé de sulfate de magnésium mélangé d'un peu de chlorure de sodium; puis on les décante, on les abandonne de nouveau à l'évaporation, et l'on recueille un second dépôt de chlorure double de magnésium et de potassium.

Le premier dépôt est dissous dans l'eau et additionné d'un excès de chlorure de sodium, parce que le sulfate de sodium est moins soluble dans une eau chargée de sel marin que dans l'eau pure. A l'aide d'un appareil à production de froid, on soumet cette solution au refroidissement, la double décomposition s'opère, il se sépare du sulfate de sodium, et le chlorure de magnésium reste dans les eaux mères.

Quant au second dépôt formé de chlorure double de magnésium et de potassium, il est dissous à chaud dans l'eau, et, par l'évaporation de la solution, du chlorure de potassium presque pur se dépose.

Dans toutes ces opérations, on obtient une grande quantité de chlorure de magnésium.

Le sulfate de sodium est incolore, d'une saveur fraîche et amère; il cristallise en grands prismes renfermant 10 molécules d'eau. Abandonné à l'air, il perd une partie de son eau et s'effleurit. Quand il se dépose de ses solutions aqueuses à une température supérieure à 35 degrés, il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

100 parties d'eau dissolvent 321 parties de sel cristallisé à 33 degrés et 210 parties à 103 degrés. Le maximum de solubilité est à la température de 33 degrés.

Les solutions de sulfate de soude présentent à un haut degré le phénomène de la sursaturation.

Ce sel sert principalement à la fabrication de la soude artificielle. En médecine, il est employé comme purgatif doux et sûr, à la dose de 30 à 50 grammes.

306. **Sulfite de sodium** $SO^3Na^2 + 10H^2O$. — Il cristallise en prismes obliques, d'une saveur sulfureuse, très solubles, et dont la solution s'altère au contact de l'air, le sulfite absorbant de l'oxygène et se convertissant en sulfate.

On le prépare en dirigeant un courant de gaz sulfureux dans une solution de carbonate de soude.

Le sulfite de sodium remplace l'acide sulfureux dans le blanchiment de la laine et de la paille. Comme l'acide sulfureux, il empêche la putréfaction et la fermentation; aussi sert-il dans les amphithéâtres d'anatomie pour la conservation des cadavres; on injecte dans les vaisseaux une solution de sulfite marquant 25 degrés Baumé.

On a employé le sulfite de soude dans les papeteries sous le nom d'*antichlore* pour enlever les dernières traces de chlore et d'acide chlorhydrique qui restent dans

la pâte des chiffons après le blanchiment, et qui seraient une cause d'altération pour le papier.

Outre le sulfite neutre, on connaît un sulfite acide ou bisulfite SO^3NaH, employé dans certaines recherches de chimie organique, et que l'on prépare en traitant le carbonate de soude par un excès de gaz sulfureux.

307. **Hyposulfite de sodium** $S^2O^3Na^2 + 5H^2O$. — Obtenu par l'ébullition d'une solution de sulfite neutre avec un excès de soufre, il est en grands prismes rhomboïdaux, incolores, inodores, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Par l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation. En opérant cette fusion dans un matras de verre, que l'on scelle immédiatement, on obtient une solution qui présente le phénomène de la sursaturation.

Traité par les acides, il dégage du gaz sulfureux et donne un précipité laiteux de soufre :

$S^2O^3Na^2$	+	$2HCl$	=	SO^2	+	S	+	$2NaCl$	+	H^2O
Hyposulfite de soude.		Acide chlorhydrique.		Gaz sulfureux.		Soufre.		Chlorure de sodium.		Eau.

Il dissout le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent qui n'ont pas été influencés par la lumière; on l'utilise dans la métallurgie de l'argent, et en photographie pour fixer les images (voy. PHOTOGRAPHIE).

308. **Hydrosulfite de sodium** SO^2NaH. — Ce sel, découvert par M. Schützenberger, se prépare par l'action du zinc sur les solutions concentrées de bisulfite de sodium. On ajoute au produit de la réaction 7 ou 8 fois son poids d'alcool. Il se précipite du sulfite de zinc et du sulfite neutre de sodium, tandis que l'alcool retient l'hydrosulfite; au bout de quelques instants, la solution décantée se prend en une masse de fines aiguilles d'hydrosulfite.

Ce sel est un réducteur énergique, car il est peu stable et se décompose en bisulfite et en hydrogène, qui exerce l'action réductrice :

SO^2NaH	+	H^2O	=	SO^3NaH	+	H^2
Hydrosulfite de sodium.		Eau.		Bisulfite de sodium.		Hydrogène.

Il est employé pour la réduction de l'indigo bleu en indigo blanc, et pour le dosage de l'oxygène.

309. **Borate de sodium** (*borate de soude* ou *borax*). — Ce sel se forme par l'ébullition de 12 parties de carbonate de soude cristallisé, 10 parties d'acide borique et 15 parties d'eau. Quand il se dépose de sa solution à une température inférieure à 60 degrés, il est en prismes renfermant 10 molécules d'eau, $Bo^4O^7Na^2 + 10H^2O$. Au-dessus de 60°, il cristallise en octaèdres avec 5 molécules d'eau seulement, $Bo^4O^7Na^2 + 5H^2O$.

Le borax cristallisé soumis à l'action de la chaleur fond dans son eau de cristallisation en se boursouflant; puis au rouge il éprouve la fusion ignée et se prend en masse transparente et vitreuse. Fondu, il dissout les oxydes métalliques en donnant avec eux des borates diversement colorés, qui permettent de reconnaître la nature des oxydes métalliques. Aussi l'emploie-t-on dans les essais au chalumeau.

Il se dissout dans 12 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante : il est insoluble dans l'alcool. Il possède une réaction et une saveur légèrement alcalines.

L'acide borique renferme BoO^3H^3; on connaît quelques borates correspondant à cette formule. Mais les molécules de l'acide borique possèdent la propriété de s'accumuler en éliminant de l'eau et donnant des anhydrides condensés. Le borax correspond à un acide polyborique $Bo^4O^7H^2$, résultant de la condensation de

4 molécules d'acide borique Bo^3H^3 avec élimination de 5 molécules d'eau :

$$\underset{\text{Acide borique normal.}}{4(BoO^3H^3)} = \underset{\text{Acide tétraborique.}}{Bo^4O^7H^2} + \underset{\text{Eau.}}{5H^2O}$$

La propriété du borax de dissoudre les oxydes métalliques le fait employer dans les soudures métalliques; on projette du borax en poudre sur les pièces à souder et on les porte au rouge; le borax dissout l'oxyde qui recouvrait les surfaces métalliques, et permet à la soudure de se fixer sur le métal.

En médecine, le borax est prescrit sous forme de gargarisme dans les affections aphteuses et les inflammations de la bouche.

Il empêche la fermentation alcoolique et la fermentation putride.

310. **Silicate de sodium.** — Lorsqu'on fond au rouge la silice avec de la soude ou du carbonate de soude, on obtient un silicate dont les propriétés varient suivant la proportion des matières employées. Lorsque la soude prédomine, le silicate présente l'aspect d'une matière vitrifiée, transparente, soluble dans l'eau; c'est ce qu'on appelle le *verre soluble*. Les verres ne sont en effet que des mélanges de silicates alcalins et de silicate de chaux, d'alumine, etc. (voy. *Poteries et verres*).

Avec la potasse et le carbonate de potasse, on obtient des silicates analogues aux silicates de soude.

Le *silicate de potasse*, appelé autrefois *liqueur des cailloux*, est employé en chirurgie pour la préparation des appareils inamovibles, à la place du plâtre ou de la dextrine.

Le silicate de soude est employé pour rendre imperméables les pierres poreuses.

310 *bis*. CARACTÈRES DES SELS DE SODIUM. — Les sels de sodium sont difficiles à reconnaître, car ils ne présentent que des caractères négatifs. Ils ressemblent aux sels de potassium, fournissent comme eux dans certaines conditions un alcali énergique, soluble, bleuissant le papier de tournesol, un carbonate soluble, indécomposable par la chaleur; mais ils ne sont pas précipités par l'acide tartrique ou le chlorure de platine. Ils ne donnent de précipité qu'avec un seul réactif, le pyroantimoniate de potassium, dont nous avons indiqué le mode de préparation (voy. ANTIMOINE, § 215).

CHAPITRE XV

AMMONIUM — ARGENT — LITHIUM

Théorie de l'ammonium. — Sulfures d'ammonium. — Chlorure, carbonate, sulfate, azotate d'ammonium. — Caractères des sels ammoniacaux. — Lithium. — Sels de lithine.
Argent. — Chlorure, azotate d'argent. — Caractères des sels d'argent. — Photographie. — Relations des métaux monoatomiques.

AMMONIUM

311. — **Théorie de l'ammonium.** — Le gaz ammoniac libre ou en solution s'unit directement aux acides, et les combinaisons qui en résultent présentent les mêmes caractères et affectent la même forme que les sels de potassium. Ils sont comparables à ceux-ci, font comme eux la double décomposition, se comportent comme des sels et paraissent résulter de la substitution d'un métal à l'hydrogène des acides.

La combinaison formée par l'acide chlorhydrique et le gaz ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque) renferme AzH^3,HCl; le sulfate d'ammoniaque formé par l'union d'une molécule d'acide sulfurique et de deux molécules de gaz ammoniac est SO^4H^2 $(AzH^3)^2$. De telles formules diffèrent complètement des formules des sels de potassium. Mais l'analogie reparaît tout entière si l'on suppose qu'un groupe d'éléments, AzH^4, joue le rôle d'un métal monoatomique, d'un métal

composé, fonctionnant comme le potassium, et se substituant à l'hydrogène des acides pour donner les sels ammoniacaux.

Dans cette hypothèse, le groupe AzH^4 étant le métal composé *ammonium*, les sels ammoniacaux sont représentés par des formules analogues aux formules des sels de potassium avec lesquels ils sont isomorphes :

$(AzH^4)Cl$	KCl
Chlorure d'ammonium (chlorhydrate d'ammoniaque).	Chlorure de potassium.
$SO^4(AzH^4)^2$	SO^4K^2
Sulfate d'ammonium.	Sulfate de potassium.
AzH^4I	KI
Iodure d'ammonium.	Iodure de potassium, etc.

Telle est la théorie de l'ammonium due à Ampère et développée par Berzelius. Elle se base sur les faits et les raisonnements suivants :

1° Lorsqu'on électrolyse la potasse ou un sel de potassium en prenant pour électrode négative une capsule de platine pleine de mercure dans laquelle est placée la combinaison à électrolyser, on constate que le potassium mis en liberté s'allie au mercure. En opérant de même avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on voit le mercure se gonfler, prendre une consistance butyreuse, et donner un amalgame qui paraît renfermer le métal composé *ammonium*, métal peu stable, car l'amalgame se détruit rapidement en dégageant du gaz ammoniac AzH^3 et de l'hydrogène H.

2° Les sels d'ammonium sont de véritables sels présentant tous les caractères de cet ordre de composés,

faisant la double décomposition et rentrant dans les lois de Berthollet.

3° Ils sont isomorphes avec les sels de potassium.

Dans cette théorie, l'hydrate d'ammonium, comparable à l'hydrate de potassium KOH, serait AzH^4OH.

Cet hydrate n'est pas stable; il n'existe qu'en solution, et, si l'on veut l'isoler, il se scinde en eau et en gaz ammoniac AzH^3. Mais ce peu de stabilité de l'hydrate d'ammonium n'est pas un argument contre la théorie de l'ammonium, car il existe des hydrates très stables, doués de réactions aussi énergiques que celles de la potasse, et qui renferment un métal composé analogue à l'ammonium.

On désigne sous le nom d'*ammoniaques composées* des corps qui résultent du remplacement partiel ou total de l'hydrogène du gaz ammoniac par des radicaux hydrocarbonés ou radicaux alcooliques; tels sont l'éthylamine $AzH^2(C^2H^5)$, la diéthylamine $AzH(C^2H^5)^2$, la triéthylamine $Az(C^2H^5)^3$, dans lesquelles l'hydrogène de AzH^3 est remplacé par 1, 2 ou 3 groupes C^2H^5, ce groupe appelé *éthyle* fonctionnant comme mono-atomique. (Voy. *Chimie organique élémentaire.*)

La triéthylamine $Az(C^2H^5)^3$ chauffée avec de l'iodure d'éthyle C^2H^5I s'y combine directement, et le produit de la réaction, sel blanc, cristallisable, est comparable à l'iodhydrate d'ammoniaque ou iodure d'ammonium :

AzH^4,I	$Az(C^2H^5)^4,I$
Iodure d'ammonium.	Iodure d'ammonium tétra-éthylé.

L'hydrate correspondant à cet iodure s'obtient par l'action de l'hydrate d'argent :

$Az(C^2H^5)^4,I$	+	$AgOH$	=	AgI	+	$Az(C^2H^5)^4,OH$
Iodure d'ammonium tétra-éthylé.		Hydrate d'argent.		Iodure d'argent.		Hydrate d'ammonium tétra-éthylé.

Cet hydrate est analogue à l'hydrate d'ammonium AzH^4,OH; mais, tandis que nous ne pouvons isoler celui-ci de sa solution, l'hydrate d'ammonium tétraéthylé est stable; il se présente en masses blanches, incolores, caustiques, saponifiant les graisses, précipitant les oxydes métalliques, ressemblant entièrement à la potasse, avec laquelle on pourrait le confondre, n'était l'action de la chaleur, qui le détruit facilement.

L'existence de cet hydrate et d'un grand nombre d'autres hydrates d'ammonium composés est une des preuves les plus importantes sur lesquelles s'étaye la théorie de l'ammonium.

Cette théorie, rendant compte des relations évidentes des sels ammoniacaux et des sels potassiques, représentant les uns et les autres par des formules analogues, présente l'avantage de simplifier l'enseignement et d'amener dans l'exposé des faits une unité précieuse.

Excepté l'hydrate d'ammonium AzH^4,OH, l'oxyde $(AzH^4)^2O$ correspondant à l'oxyde K^2O, tous les sels du potassium et du sodium que nous avons étudiés ont leurs correspondants dans la série de l'ammonium.

312. **Sulfures d'ammonium.** — On en connaît plusieurs; un seul est employé : c'est le *monosulfure d'ammonium* $(AzH^4)^2S$, appelé ordinairement *sulfhydrate d'ammoniaque*. On prépare sa solution aqueuse en saturant le gaz sulfhydrique par de l'ammoniaque liquide et ajoutant une quantité d'ammoniaque égale à celle qui a été saturée. Il se forme d'abord du sulfhydrate d'ammonium AzH^4HS, qui par l'addition d'ammoniaque se convertit en sulfure $(AzH^4)^2S$.

Le sulfhydrate d'ammoniaque fait la double décomposition avec un grand nombre de sels métalliques en précipitant des sulfures métalliques insolubles; aussi

sa solution est-elle d'un fréquent emploi dans l'analyse pour reconnaître et séparer les métaux.

Ce sulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S$ s'obtient en cristaux incolores, brillants, par l'union directe du gaz sulfhydrique sec et d'un excès de gaz ammoniac. Il est très soluble, volatil, d'une odeur piquante, très vénéneux. Il constitue les émanations dangereuses des fosses d'aisances, que les ouvriers désignent sous le nom de *plomb*.

313. **Chlorure d'ammonium** (*chlorhydrate d'ammoniaque, sel ammoniac*) AzH^4Cl. — Il se trouve à l'état de masses sublimées dans les fentes des laves volcaniques du Vésuve, de l'Etna et dans les solfatares de Naples. Il se produit aussi par la combinaison directe de l'acide chlorhydrique et du gaz ammoniac, soit à l'état sec, soit en solution.

Pendant longtemps, tout le chlorhydrate d'ammoniaque consommé dans les arts provenait de l'Égypte, où il était préparé par la sublimation de la suie formée dans la combustion de la fiente de chameau. Aujourd'hui, on se le procure en utilisant les eaux ammoniacales fournies par la putréfaction des urines ou par le lavage du gaz d'éclairage.

Ces eaux ammoniacales sont mélangées avec un lait de chaux et distillées; le gaz ammoniac est recueilli dans l'acide chlorhydrique. La solution est concentrée, puis décolorée en partie par une filtration à chaud sur le noir animal; par le refroidissement, elle dépose le sel ammoniac. D'ordinaire, le sel est purifié par sublimation dans de grandes chaudières; il vient se condenser sur la partie concave des couvercles de fonte et se réunit en gros pains volumineux concavo-convexes. C'est sous cette forme qu'il se trouve dans le commerce.

Le chlorure d'ammonium cristallise en petits octaèdres, quelquefois en cubes groupés en feuilles de fougère. Il présente une certaine flexibilité qui le rend difficile à pulvériser.

Sa saveur est fortement salée. Il est soluble dans l'eau, qui en dissout environ les deux cinquièmes de son poids à la température ordinaire, et cette dissolution est accompagnée d'un abaissement sensible de température. A l'ébullition, l'eau en dissout son propre poids. Il est peu soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu.

Par l'action de la chaleur, il se volatilise sans fondre. Chauffé avec des oxydes métalliques, comme l'oxyde de cuivre, il donne de l'eau, du gaz ammoniac et un chlorure volatil :

CuO	+	$2AzH^4Cl$	=	$CuCl^2$	+	H^2O	+	$2AzH^3$
Oxyde de cuivre.		Chlorure d'ammonium.		Chlorure cuivrique.		Eau.		Gaz ammoniac.

Cette propriété le fait employer pour décaper le cuivre, le fer, le laiton, et débarrasser leur surface des oxydes, dans l'étamage, le zincage ou la soudure de ces métaux. C'est là son principal usage.

Dans les laboratoires, on l'emploie pour l'obtention du gaz ammoniac en le chauffant avec de la chaux vive.

En médecine, le chlorure d'ammonium n'est usité qu'à l'extérieur comme stimulant, en gargarismes dans les angines chroniques, et en collyres dans les inflammations de la sclérotique.

314. **Carbonate d'ammonium.** — Le *carbonate neutre* $CO^2(AzH^4)^2$ n'existe qu'en solution. Le carbonate d'ammoniaque des pharmacies est constitué par du *sesqui-carbonate d'ammonium*, combinaison de

carbonate neutre et de bicarbonate cristallisant avec 2 molécules d'eau, $CO^3(AzH^4)^2$, $2CO^3AzH^4,H + 2H^2O$. On le prépare en chauffant au rouge naissant, dans une cornue de fonte, un mélange de 1 partie de chlorure d'ammonium et de 2 parties de craie (carbonate de calcium). Le carbonate d'ammoniaque volatil se rend dans les récipients.

Récemment cristallisé par dissolution dans l'ammoniaque, il est en cristaux transparents qui s'altèrent promptement à l'air en dégageant de l'ammoniaque et se transformant en une masse blanche de bicarbonate d'ammonium CO^3AzH^4,H. Aussi son odeur est très ammoniacale et sa réaction fortement alcaline.

Il se produit également du carbonate d'ammoniaque par la distillation sèche des matières organiques.

Le *bicarbonate d'ammonium* est le plus stable des trois carbonates; c'est en lui que se transforment les deux autres. Le bicarbonate se forme aussi dans la putréfaction des urines, par la transformation de l'urée.

L'urée représente du carbonate neutre d'ammonium, moins 2 molécules d'eau :

$$\underset{\text{Carbonate neutre d'ammonium.}}{CO^3(AzH^4)^2} - \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4}$$

Pendant la putréfaction des urines, l'urée assimile ces deux molécules d'eau et passe à l'état de carbonate neutre d'ammonium, qui se dédouble immédiatement en gaz ammoniac et bicarbonate d'ammonium :

$$\underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Gaz ammoniac.}}{AzH^3} + \underset{\text{Bicarbonate d'ammonium.}}{CO^3\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.}$$

Un mélange sec de chlorure d'ammonium et de carbonate de potassium dégage lentement du carbonate d'ammoniaque; c'est ce mélange, appelé *sel volatil anglais*, dont on remplit les flacons de poche.

Appliqué à l'extérieur, le carbonate d'ammoniaque agit comme rubéfiant. A l'intérieur, à la dose de 1 à 10 grammes, dans les 24 heures, il est diaphorétique comme l'ammoniaque. Sous le nom de *sel volatil de corne de cerf*, on prescrivait autrefois le carbonate d'ammoniaque impur, mélangé de produits empyreumatiques, que l'on obtenait par la distillation sèche de la corne de cerf. On emploie le carbonate d'ammoniaque dans la pâtisserie et dans la fabrication du pain d'épice pour faire lever la pâte.

315. **Sulfate d'ammonium** $SO^4(AzH^4)^2$. — Les eaux ammoniacales provenant de la préparation du gaz d'éclairage ou de la putréfaction des urines sont distillées avec de la chaux, et le gaz ammoniac est recueilli dans l'acide sulfurique. La solution concentrée donne du sulfate d'ammonium qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

On peut aussi préparer le sulfate d'ammonium en traitant les eaux ammoniacales (qui renferment du carbonate d'ammoniaque) par le sulfate de chaux :

$$2\left(CO^3\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.\right) + SO^4Ca = SO^4(AzH^4)^2 + CO^3Ca + CO^2 + H^2O$$

Bicarbonate d'ammonium. — Sulfate de calcium. — Sulfate d'ammonium. — Carbonate de calcium. — Gaz carbonique. — Eau.

Il est en prismes rhomboïdaux droits, anhydres; il est isomorphe avec le sulfate de potassium. Il se dis-

sout dans son poids d'eau bouillante et dans deux fois son poids d'eau froide; il est insoluble dans l'alcool. Il sert comme engrais et est employé pour la fabrication de l'alun ammoniacal ou sulfate double d'aluminium et d'ammonium.

316. **Azotate d'ammonium** AzO^3,AzH^4. — Obtenu par double décomposition avec le sulfate d'ammonium et l'azotate de potassium, il est en prismes hexagonaux très solubles dans l'eau. Cette dissolution amène un abaissement considérable de température. 1 partie d'eau à 10° étant mélangée de 1 partie d'azotate d'ammonium, la température s'abaisse à 16° au-dessous de zéro. Sous le nom de *sel réfrigérant*, on se sert de l'azotate d'ammonium pour obtenir de petites quantités de glace. Ce sel est avantageux, car il suffit d'évaporer sa solution pour le régénérer.

Soumis à l'action de la chaleur, l'azotate d'ammonium se dédouble en eau et protoxyde d'azote Az^2O. (Voy. PROTOXYDE D'AZOTE, § 147.)

317. CARACTÈRES DES SELS AMMONIACAUX. — Les sels ammoniacaux ont une saveur fraîche et salée; ils sont volatils et solubles dans l'eau. L'action du courant électrique les dédouble comme les autres sels; au pôle positif, on trouve l'acide et de l'oxygène; au pôle négatif se rendent les éléments de l'ammonium, gaz ammoniac et hydrogène.

Comme les sels de potassium et de sodium, ils ne sont précipités ni par l'hydrogène sulfuré, ni par les sulfures. En solutions concentrées, ils sont précipités par l'acide tartrique employé en excès. Avec le chlorure de platine, ils donnent un précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammonium.

On distingue facilement les sels ammoniacaux par l'action des alcalis. Chauffés avec de la chaux éteinte

dans un tube fermé, ils dégagent du gaz ammoniac que l'on reconnaît à son odeur, à son action sur le papier rouge de tournesol, et aux fumées blanches qui se produisent par le contact d'une baguette de verre mouillée d'acide chlorhydrique.

LITHIUM

318. Le lithium est un métal d'un blanc d'argent, d'une densité de 0,59 et fondant à 180°. Il décompose l'eau à la température ordinaire, mais la chaleur dégagée par la réaction n'est pas suffisante pour enflammer l'hydrogène qui se dégage.

Son symbole est Li et son poids atomique 7.

Les sels de lithium se trouvent en petites quantités dans certaines roches et dans quelques eaux minérales.

On extrait le lithium surtout de la lépidolithe, silicate d'alumine, de potasse et de lithium, qui renferme 3 pour 100 de cette dernière. La lépidolithe se rencontre en Bohême, en Saxe et en France dans le département de la Haute-Vienne.

Le carbonate de lithium CO^3Li^2 est un sel blanc, cristallisable, peu soluble dans l'eau. Il est décomposé par la chaleur en acide carbonique et oxyde de lithium (lithine), ce qui le distingue des carbonates de sodium et de potassium.

Il est employé en médecine contre la gravelle et la goutte.

ARGENT

319. L'argent natif est assez rare; les minerais exploités sont le sulfure, le sulfo-antimoniure et le

chlorure. Il se rencontre aussi mélangé aux minerais de cuivre et de plomb, et l'on en extrait une notable quantité du plomb argentifère.

Deux méthodes principales sont usitées pour retirer l'argent de ses minerais : ce sont la méthode saxonne et la méthode américaine.

320. *Méthode saxonne.* — En Saxe, on exploite un minerai qui renferme du sulfate de fer, du sulfure de cuivre et du sulfure d'argent. Après avoir été réduit en poudre, le minerai est mélangé avec 10 pour 100 de chlorure de sodium et soumis au grillage dans un four à réverbère. Par la combustion à l'air, les sulfures se convertissent en sulfates qui réagissent sur le chlorure de sodium, donnent du sulfate de sodium, du chlorure de cuivre, du chlorure de fer et du chlorure d'argent. Après ce grillage, le minerai est passé au crible, réduit en poudre et introduit, avec de l'eau et des lames de fer forgé, dans de grands tonneaux tournant autour d'un axe horizontal. Après une heure de rotation, on verse du mercure dans les tonneaux, qu'on fait tourner de nouveau. Dans la première phase de l'opération, le fer décompose le chlorure d'argent, donne du chlorure de fer et met en liberté le métal précieux. Mais celui-ci est disséminé dans la masse; c'est pour le réunir qu'on agite le tout avec le mercure avec lequel l'argent se combine. On soutire le mercure, on le filtre sur des toiles; l'excès de mercure liquide passe, et il reste sur la toile un amalgame solide contenant 17 à 18 pour 100 d'argent. On soumet cet amalgame à la distillation; le résidu renferme tout l'argent de l'amalgame, mais impur, et retenant environ 28 pour 100 de cuivre et 3 pour 100 de plomb. On purifie l'argent par quelques fusions à l'air libre pendant lesquelles les autres métaux s'oxydent en partie. On livre l'argent

au commerce quand il ne renferme plus que 25 pour 100 de cuivre.

321. *Méthode américaine.* — Dans ce procédé, employé au Mexique dès 1557, on broie le minerai additionné de sel marin et de magistral, nom que l'on donne à du sulfate de cuivre impur provenant de la calcination du sulfure double de cuivre et de fer; on mêle le tout en y ajoutant du mercure à plusieurs reprises, et, pour opérer un mélange intime, on fait piétiner la masse par des chevaux pendant plusieurs jours.

Dans cette opération, il se passe des phénomènes chimiques complexes. Le sulfate de cuivre du magistral donne, avec le sel marin, du chlorure de cuivre et du sulfate de sodium. Le chlorure de cuivre fait la double décomposition avec le sulfure d'argent : de là production de sulfure de cuivre et de chlorure d'argent. Le mercure réagit sur le chlorure d'argent, donne du chlorure mercureux ou calomel et s'allie à l'argent mis en liberté. En lavant la masse, on sépare toutes les boues et l'on recueille un amalgane riche en argent, d'où l'on retire celui-ci par distillation.

322. *Argent de coupelle.* — La galène ou sulfure de plomb est souvent mélangée de petites quantités de sulfure d'argent; le plomb métallique que fournit une telle galène renferme donc de l'argent, qu'il est avantageux de retirer quand la proportion s'élève à 1/5000^{e}, c'est-à-dire à 1 gramme par 5 kilogrammes.

La séparation de l'argent du plomb argentifère se fait par coupellation, opération basée sur ce fait que l'argent est inoxydable à la température de sa fusion, tandis que le plomb se convertit en un oxyde très fusible, la litharge, qui, à l'état fondu, dissout les oxydes peu fusibles, comme l'oxyde de cuivre.

On fond le plomb argentifère dans un four dont la sole concave est recouverte d'une couche d'argile bien tassée. Quand le plomb introduit dans cette sole concave, appelée *coupelle*, est en pleine fusion, on dirige à sa surface un vif courant d'air. Le plomb s'oxyde et se convertit en litharge fondue. On entaille alors la paroi de la coupelle, de manière que la litharge fondue s'écoule par cette rigole où la pousse le courant d'air, et qu'elle s'écoule seule, l'entaille n'atteignant pas la couche d'argent fondu. Quand la litharge est presque entièrement écoulée, qu'il n'en reste plus qu'une couche mince à la surface du métal, celle-ci se déchire comme un voile, et l'on voit apparaître, brillant, l'argent en fusion. A ce phénomène, on donne le nom d'*éclair*.

L'argent de coupelle renferme encore du cuivre et du plomb; on le purifie par une nouvelle coupellation.

323. Dans les laboratoires, on obtient de l'argent pur en dissolvant l'argent des monnaies dans l'acide azotique, précipitant la solution par le sel marin, recueillant, lavant et séchant le précipité de chlorure d'argent, et fondant alors celui-ci au rouge vif avec du charbon et de la craie, dans les proportions suivantes :

Chlorure d'argent.....	100
Craie (carbonate de calcium)....	70,4
Charbon.....	4,2

La réaction est représentée par l'équation :

$$2AgCl + CO^3Ca + C = CO^2 + CO + CaCl^2 + 2Ag$$

Chlorure d'argent.	Carbonate de calcium.	Charbon.	Gaz carbonique.	Oxyde de carbone.	Chlorure de calcium.	Argent.

L'argent se rassemble en culot au fond du creuset, que l'on casse après refroidissement.

324. L'argent est un métal blanc, susceptible d'un beau poli; à l'état divisé, il constitue une poudre d'un gris clair, devenant brillante par le brunissoir. Dans la nature, on le trouve cristallisé sous des formes appartenant au système régulier, parmi lesquelles prédominent le cube, l'octaèdre et le dodécaèdre.

Il est inodore et insipide. Sa dureté est comprise entre celle du cuivre et de l'or. Il occupe le second rang sous le rapport de la malléabilité et de la ductilité. Il peut être réduit en feuilles d'une épaisseur de moins de 3 millièmes de millimètre; 5 centigrammes d'argent fournissent un fil de 130 mètres de long. Un fil de 1 millimètre carré de section se rompt sous un poids de 28 kilogrammes.

Sa densité est de 10,59.

Il fond vers 1000° environ en émettant des vapeurs verdâtres. Fondu à l'air, il dissout jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène, qu'il abandonne en reprenant l'état solide. Aussi la surface de l'argent fondu est inégale et surmontée d'une sorte de végétation due à la projection du métal par le dégagement de l'oxygène. Ce phénomène porte le nom de *rochage*.

Le poids atomique de l'argent est 108; son symbole est Ag.

Il est inaltérable à l'air et dans l'eau. Le sel marin en fusion l'attaque notablement en produisant du chlorure d'argent. Avec l'acide chlorhydrique concentré ou gazeux, il y a dégagement d'hydrogène et formation de chlorure d'argent, mais l'attaque est superficielle, à cause de l'insolubilité du chlorure d'argent.

L'hydrogène sulfuré le noircit en le recouvrant d'une couche mince de sulfure d'argent.

L'acide azotique le dissout surtout à chaud, en dégageant des vapeurs nitreuses et formant de l'azotate

d'argent. L'acide sulfurique étendu est sans action; l'acide sulfurique concentré et bouillant convertit l'argent en sulfate.

325. **Oxyde d'argent.** — Une solution de potasse versée dans une solution d'azotate d'argent précipite une poudre brune d'*hydrate d'argent* AgOH, qui, desséché à 70°, perd de l'eau et se transforme en oxyde anhydre Ag^2O. Celui-ci est une poudre noire, soluble seulement dans 3000 fois son poids d'eau, d'une faible réaction alcaline sur le papier rouge de tournesol. C'est cependant une base énergique, car il fait la double décomposition avec les acides en les neutralisant parfaitement et attire l'acide carbonique de l'air.

L'oxygène et le métal y sont faiblement unis; chauffé à quelques degrés au-dessus de 100°, l'oxyde d'argent dégage de l'oxygène et laisse de l'argent métallique.

Quand on fait digérer l'oxyde d'argent pendant quelques heures avec de l'ammoniaque, on obtient une poudre noire, qui a la propriété de détoner avec violence par le plus léger frottement, même par celui d'une barbe de plume. Ce composé, appelé *argent fulminant*, paraît être un azoture d'argent, mais sa composition n'est pas certaine.

326. **Chlorure d'argent** AgCl. — Toutes les fois que l'on ajoute à une solution d'un sel d'argent de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble, il se forme un précipité de chlorure d'argent, blanc, caillebotté, noircissant à la lumière, insoluble dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique, soluble dans l'ammoniaque. Par l'évaporation d'une solution ammoniacale de chlorure d'argent à l'abri de la lumière, on l'obtient cristallisé en octaèdres réguliers.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond en un liquide jaune qui attaque les creusets; par le refroidissement,

il se prend en une masse de l'apparence de la corne. Insoluble dans l'eau, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, il se dissout facilement dans l'hyposulfite de sodium et le cyanure de potassium, quand il est récemment préparé. Les chlorures alcalins et alcalino-terreux le dissolvent surtout à l'ébullition.

Chauffé avec de la craie et du charbon, il se réduit et donne de l'argent métallique, comme nous l'avons dit plus haut.

327. Le *bromure d'argent* AgBr et l'*iodure* AgI se préparent comme le chlorure et, comme lui, sont insolubles dans l'eau. Ils sont d'un blanc jaune; l'ammoniaque dissout bien moins le bromure que le chlorure et ne dissout pas l'iodure.

Ces trois sels sont décomposés par la lumière; sur cette propriété est basé l'art de la photographie (voyez § 331).

328. **Azotate d'argent** AzO^3Ag. — Ce sel se prépare par l'action de l'acide azotique sur l'argent pur. Pour 500 parties d'argent, on prend 700 parties d'acide azotique d'une densité de 1,42 étendu de 300 parties d'eau distillée; on fait dissoudre l'argent en chauffant légèrement, et, par le refroidissement de la liqueur concentrée, il se sépare des cristaux d'azotate d'argent. Comme d'ordinaire on emploie non l'argent pur, mais l'argent monétaire, la solution renferme de l'azotate de cuivre; pour se débarrasser de celui-ci, on met à profit la propriété de l'azotate d'argent de fondre au rouge sombre sans se décomposer, tandis qu'à cette température l'azotate de cuivre se détruit en dégageant des vapeurs nitreuses et laissant de l'oxyde de cuivre insoluble.

On évapore donc à siccité le mélange d'azotate d'argent et d'azotate de cuivre, on le maintient en fusion

pendant quelques instants jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, et, quand la masse est refroidie, on la reprend par l'eau bouillante, qui ne dissout que de l'azotate d'argent pur. Il suffit de filtrer la solution et de la concentrer pour la faire cristalliser.

L'azotate d'argent cristallise en tables transparentes, incolores, anhydres, dont la forme est à peu près celle de l'azotate de potassium. Il est neutre au papier de tournesol. Il se dissout dans 1 partie d'eau froide, une demi-partie d'eau bouillante, et dans 4 parties d'alcool bouillant. Il n'est pas altéré par la lumière seule. Chauffé, il entre en fusion au rouge sombre et peut être coulé soit en plaques, soit en petits cylindres constituant alors l'azotate d'argent fondu ou *pierre infernale* des chirurgiens. Au rouge vif, il se décompose entièrement en laissant un résidu d'argent métallique.

Sous l'influence des matières organiques, l'azotate d'argent se décompose en donnant de l'argent métallique, qui forme une tache noire sur les tissus, de l'acide azotique et de l'oxygène, qui, l'un et l'autre, agissent comme caustiques. De là son emploi en médecine pour cautériser et amener une inflammation franche dans les phlegmasies chroniques.

Il sert à teindre les cheveux, sur lesquels il laisse une couche noire d'argent, et à fabriquer une encre indélébile destinée à marquer le linge. On recouvre le linge d'une couche de gomme mêlée de carbonate de soude, et sur cette couche de gomme on écrit avec une solution d'azotate d'argent. Le carbonate d'argent formé se réduit rapidement en laissant dans le tissu de l'argent divisé.

A doses peu élevées, l'azotate d'argent introduit dans les voies digestives est un poison énergique. Le

contrepoison est le chlorure de sodium, qui forme du chlorure d'argent insoluble, dont on peut débarrasser l'estomac en provoquant le vomissement.

329. **Alliages d'argent.** — L'argent acquiert de la dureté en s'alliant à de petites quantités de cuivre. L'alliage monétaire de France renfermait jusqu'à ces dernières années 900 parties d'argent et 100 parties de cuivre. A la refonte des petites monnaies d'argent opérée en 1866, on a adopté pour les divisions de la pièce de cinq francs un alliage renfermant 835 parties d'argent, 93 de cuivre et 72 de zinc. Les pièces de cinq francs ont conservé leur titre de 900 millièmes, de telle sorte que les pièces de 20 centimes, 50 centimes, 1 franc et 2 francs ont une valeur de convention supérieure à leur valeur réelle, 5 pièces de 1 franc ne renfermant pas autant d'argent qu'une pièce de 5 francs.

L'alliage pour la vaisselle, les couverts d'argent et les médailles est au titre de 950 millièmes; pour la bijouterie, l'alliage renferme 800 millièmes d'argent et 200 millièmes de cuivre.

330. Caractères des sels d'argent. — Les sels d'argent sont incolores; quand ils sont solubles, ils ont une saveur métallique désagréable. La plupart sont décomposables par la chaleur. Sous l'influence de la lumière, surtout en présence de matières organiques, ils sont décomposés en mettant de l'argent en liberté.

Ils sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures; ce précipité de chlorure d'argent, blanc, caillebotté, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque, est caractéristique.

L'ammoniaque les précipite et redissout le précipité. Le fer, le zinc, le cuivre et le mercure en séparent de l'argent métallique. L'hydrogène sulfuré et les sulfures solubles donnent un précipité noir d'hydrogène sulfuré.

Avec la potasse et la soude, il se sépare de l'oxyde d'argent; les carbonates de sodium et de potassium donnent un précipité insoluble de carbonate d'argent.

331. **Photographie.** — L'action de la lumière sur les sels d'argent a donné naissance à la photographie, due à Niepce, et principalement à Daguerre, qui indiqua les réactions principales par lesquelles se produisent les images. Fox Talbot et Archer ont apporté les plus grands perfectionnements à cet art, le premier en découvrant la photographie sur papier, le second en employant des plaques de verre recouvertes de collodion.

Sans entrer dans le détail du mode opératoire, il importe d'indiquer les réactions qui se passent dans l'obtention des images sur collodion.

Sur une plaque de verre, on étend une couche de collodion tenant en dissolution des iodures et des bromures de potassium et de sodium, puis sur la surface du collodion on verse une solution d'azotate d'argent, qui convertit les iodures et les bromures en iodure et en bromure d'argent. Cette plaque est devenue impressionnable par la lumière; si on l'expose au foyer d'une chambre noire, l'image qui vient se former à ce foyer décompose les sels d'argent, et cela proportionnellement à l'intensité de la lumière, marquant ainsi les différences des clairs et des ombres. Après un temps d'exposition suffisant, quelques secondes, on porte la plaque impressionnée dans un appartement obscur, et l'on n'aperçoit rien ou presque rien sur la plaque. La lumière a converti l'iodure et le bromure d'argent en sous-iodure et sous-bromure presque incolores eux-mêmes. C'est alors qu'on fait usage des agents dits *révélateurs* et qui sont l'acide gallique, l'acide pyrogallique ou le sulfate ferreux.

Ceux-ci ont la propriété de décomposer instantané-

ment le sous-iodure et le sous-bromure, en mettant en liberté l'argent divisé et noir, c'est-à-dire de faire apparaître cet argent dans les portions impressionnées par la lumière, tandis qu'ils sont sans action sur l'iodure et le bromure d'argent qui n'ont pas été influencés par les rayons lumineux.

On a donc un cliché qui représente en noir les clairs de l'objet dont on a pris l'image, et en clair les ombres de cet objet : c'est une image inverse. Mais, dans les parties restées claires du cliché, il se trouve encore du bromure et de l'iodure d'argent non impressionnés, et le cliché noircirait tout entier, si on l'exposait à la lumière. On enlève cet excès de sel d'argent en lavant la plaque dans une solution d'hyposulfite de sodium qui dissout l'iodure et le bromure : c'est ce qu'on appelle fixer le cliché.

Pour obtenir une image véritable avec ce cliché, où les clairs de l'objet à reproduire sont noirs et par conséquent non transmissibles à la lumière, on le place sur un papier sensible, imprégné de chlorure d'argent par immersion successive dans un bain de sel et dans un bain d'azotate d'argent.

Partout où le chlorure d'argent reçoit la lumière, c'est-à-dire dans les parties transparentes du cliché qui correspondent aux noirs de l'objet, il est décomposé proportionnellement à l'intensité de la lumière qui traverse le cliché; il reproduit donc une image de l'objet. Quand cette image est assez intense, on lave le papier dans l'hyposulfite de sodium, qui enlève le chlorure d'argent non décomposé; c'est ainsi qu'on fixe l'image. Des lavages à grande eau sont ensuite nécessaires pour enlever les dernières traces d'hyposulfite de sodium, qui attaquerait ultérieurement l'image elle-même, s'il restait dans le papier.

332. Relations des métaux monoatomiques. — Les métaux monoatomiques que nous avons étudiés comprennent le potassium, le sodium, l'ammonium, le lithium et l'argent ; il faut y joindre :

Le *rubidium*, symbole Rb, poids atomique 85,3, métal blanc, d'une densité de 1,516, fondant à 38°,5 ; ressemblant au potassium, et retiré de la lépidolite ;

Et le *césium*, symbole Cs, poids atomique 133.

Tous ont un caractère commun ; leur atome remplace dans les acides un seul atome d'hydrogène, ou, ce qui revient au même, ils fixent un seul atome de chlore ; ils sont monoatomiques, et par suite leurs composés sont représentés par des formules analogues :

	Chlorures.	Hydrates.	Azotates.	Sulfates.
Potassium.....	KCl	KOH	AzO^3K	SO^4K^2
Sodium.....	NaCl	NaOH	AzO^3Na	SO^4Na^2
Lithium.....	LiCl	LiOH	AzO^3Li	SO^4Li^2
Ammonium.....	AzH^4Cl	AzH^4,OH	AzO^3AzH^4	$SO^4(AzH^4)^2$
Argent.....	AgCl	AgOH	AzO^3Ag	SO^4Ag^2
Rubidium.....	RbCl	RbOH	AzO^3Rb	SO^4Rb^2
Césium.....	CsCl	CsOH	AzO^3Cs	SO^4Cs^2, etc.

Dans ces formules, nous n'indiquons que la composition du sel anhydre, sans tenir compte de l'eau de cristallisation.

Les sels de ces différents métaux sont isomorphes, c'est-à-dire qu'ils cristallisent dans le même système. Leurs oxydes et leurs hydrates se comportent tous comme des bases puissantes neutralisant parfaitement les acides énergiques.

Excepté l'argent, tous décomposent l'eau avec énergie en se combinant avec l'oxygène, pour lequel ils ont une grande affinité. Les oxydes et les hydrates résistent à la chaleur rouge, excepté ceux d'ammonium et d'argent.

Les carbonates de lithium et d'argent sont décomposés par la chaleur; le carbonate d'ammonium est volatil, les autres ne perdent pas leur acide carbonique aux températures les plus élevées.

Les sulfates d'ammonium, de potassium, de sodium, de rubidium, de césium, donnent, avec le sulfate d'aluminium, des sulfates doubles appelés *aluns*. Le sulfate de lithium et celui d'argent ne possèdent pas cette propriété.

D'après ce qui précède, on peut ranger les métaux monoatomiques dans l'ordre suivant : *ammonium*, se distinguant par son instabilité, celle de son hydrate, la volatilité de ses sels; — *potassium*, *sodium*, *rubidium*, *césium*, appelés *métaux alcalins*, qui ont les analogies les plus étroites; — *lithium*, voisin des précédents, mais s'en distinguant par la facile décomposition de son carbonate, la nature de son sulfate, qui ne fournit pas d'alun, et se rapprochant par là de l'argent; — enfin l'*argent*, ayant le même pouvoir de substitution que les précédents, fournissant des sels isomorphes, et qui, d'un autre côté, s'en éloigne par son inaltérabilité à l'air, son peu d'affinité pour l'oxygène, l'instabilité de son oxyde et de son carbonate, et la forme cristalline de son sulfure isomorphe avec le sulfure de cuivre.

CHAPITRE XVI

CALCIUM. — BARYUM. — STRONTIUM

Métaux diatomiques. — Calcium. — Chaux, mortiers, ciments. — Sulfures de calcium. — Chlorure, carbonate, sulfate, phosphate, hypochlorite de calcium. — Baryum. — Strontium. — Caractères des sels de calcium, de baryum et de strontium — Relations de ces éléments.

333. **Métaux diatomiques.** — Les métaux diatomiques, c'est-à-dire dont l'atome fixe 2 atomes de chlore ou se subtitue à 2 atomes d'hydrogène, sont très nombreux; ils présentent entre eux des analogies plus ou moins grandes qui nécessitent leur séparation en groupements particuliers. L'un des plus naturels de ces groupements comprend le *calcium*, le *baryum* et le *strontium*, qu'on appelle métaux *alcalino-terreux*, parce que leurs oxydes, plus ou moins solubles dans l'eau, d'une réaction alcaline sur le papier de tournesol, comme les hydrates des métaux alcalins, présentent d'autre part l'aspect terreux de l'alumine et de la magnésie.

Nous indiquerons plus loin les relations de ces trois métaux.

CALCIUM

334. — Le calcium, poids atomique 40, et symbole Ca, fut découvert en 1808 par H. Davy. C'est un

métal jaune pâle, brillant, se ternissant promptement à l'air, décomposant l'eau à la température ordinaire; il est complètement inusité.

335. **Oxyde de calcium** (*chaux*) CaO. — L'oxyde de calcium ou chaux vive se produit par la calcination au rouge blanc du carbonate de calcium :

CO^3Ca	=	CO^2	+	CaO
Carbonate de calcium.		Gaz carbonique.		Oxyde de calcium.

Dans l'industrie, on prépare la chaux vive en calcinant, dans des fours, des pierres calcaires qui sont formées de carbonate de calcium plus ou moins pur. La fabrication s'opère d'une manière continue; on charge le four avec des couches alternatives de calcaire et de houille, on allume à la partie inférieure, et toutes les heures on enlève le produit de la calcination par des portes situées en bas du four, tandis que l'on introduit par la partie supérieure une nouvelle charge de combustible et de calcaire.

La décomposition du carbonate calcaire se fait plus facilement dans les fours que dans les creusets, car le courant d'air nécessaire à la combustion, ainsi que la vapeur d'eau dégagée par le combustible et la pierre, entraînent le gaz carbonique au fur et à mesure de sa production.

Dans les laboratoires, pour obtenir de la chaux pure, il est plus avantageux de décomposer l'azotate de calcium par la chaleur.

La chaux vive pure est blanche, tendre, infusible aux plus violents feux de forge, d'une saveur caustique et alcaline. Elle se combine avec l'eau avec un dégagement de chaleur considérable, d'environ 300°, et tel qu'une grande partie de l'eau versée sur la chaux vive

se réduit instantanément en vapeur. La chaux, par cette hydratation, appelée d'ordinaire *extinction de la chaux*, augmente de volume, foisonne et finit par se déliter, c'est-à-dire par se réduire en poussière. Elle s'est convertie en hydrate de calcium ou chaux éteinte CaO^2H^2.

La chaux est peu soluble dans l'eau, et sa solubilité est plus grande à froid qu'à chaud. Un litre d'eau dissout 1 gr. 30 de chaux à 15°, 1 gr. 03 à 50° et 0 gr. 79 seulement à 100°. Aussi une solution limpide d'eau de chaux se trouble quand on la porte à l'ébullition.

Le *lait de chaux* est une bouillie claire de chaux délayée dans l'eau.

L'eau de chaux a une réaction alcaline très prononcée; elle bleuit le papier de tournesol. Abandonnée dans le vide sec, elle dépose l'hydrate CaO^2H^2, cristallisé en prismes hexaédriques. Au contact de l'air, elle absorbe l'acide carbonique et se recouvre d'une pellicule de carbonate de calcium.

La chaux a de nombreux usages. On s'en sert pour la préparation de la potasse et de la soude, l'épilage des peaux, la fabrication des sucres, la saponification des graisses dans l'industrie des bougies stéariques. Les agriculteurs en consomment de grandes quantités pour amender les terres argileuses; enfin, depuis longtemps, la chaux est indispensable à l'art de bâtir, qu'elle serve à obtenir les mortiers ordinaires, les mortiers hydrauliques ou les ciments.

336. Mortiers, ciments. — Dans les arts, la chaux est appelée *chaux grasse* quand elle est préparée avec des calcaires à peu près purs. Elle possède les caractères de la chaux pure, s'échauffe beaucoup et augmente considérablement de volume pendant son extinction.

La chaux est dite *maigre* quand elle est obtenue avec des calcaires renfermant du carbonate de magnésium, du sable, de l'argile et de l'oxyde de fer. Par l'addition de l'eau, elle s'échauffe peu et n'augmente guère de volume.

La chaux grasse et la chaux maigre ont des usages différents; la première est destinée à la fabrication des mortiers qui doivent faire prise à l'air. La chaux maigre, préparée avec des calcaires renfermant 8 à 15 pour 100 d'argile et 80 à 90 pour 100 de carbonate de calcium, donne un mortier qui possède la propriété de durcir lentement sous l'eau : c'est ce qu'on appelle de la *chaux hydraulique.*

Si le calcaire renferme jusqu'à 30 ou 40 pour 100 d'argile et 60 à 70 pour 100 seulement de carbonate de calcium, il donne par la calcination un *ciment* qui, mélangé avec de l'eau, fait prise presque immédiatement et finit par acquérir une grande dureté.

Les mortiers et les ciments font prise et durcissent en vertu de diverses réactions.

Le mortier ordinaire, destiné aux constructions exposées à l'air, est un mélange de chaux grasse récemment éteinte et de sable; on l'applique entre les pierres que l'on veut réunir. Peu à peu, la chaux du mortier absorbe le gaz carbonique de l'air et, au bout de quelque temps, est transformée en carbonate de calcium dur, résistant et adhérant fortement aux surfaces sur lesquelles il est appliqué. Mais ce carbonate de calcium ainsi formé n'a de dureté que sous un petit volume; ses diverses particules n'adhèrent pas fortement entre elles : de là la nécessité de mélanger du sable à la chaux. Le carbonate calcaire se lie intimement aux particules du sable, ainsi qu'aux surfaces des pierres, de manière à former un tout solide et résistant.

La prise des mortiers hydrauliques et des ciments est due à une autre réaction. Par la calcination de calcaires renfermant de l'argile, il se forme, outre de la chaux vive, des silicates et des aluminates de calcium anhydres. Ces silicates et ces aluminates, en s'hydratant, deviennent extrêmement durs, et, si les ciments durcissent plus rapidement que les chaux simplement hydrauliques, c'est qu'ils renferment une plus forte portion de silicates et d'aluminates calciques.

On trouve, dans certaines localités, des pierres qui renferment les éléments nécessaires pour fournir, par la calcination, les unes des chaux hydrauliques, les autres des ciments. L'ingénieur français Vicat, qui a donné la théorie du durcissement des chaux hydrauliques et des ciments, montra qu'on peut les obtenir artificiellement par la calcination de mélanges de calcaire et d'argile, faits en proportions convenables. En 1818, la première fabrique de chaux hydraulique artificielle a été établie au Bas-Meudon, sur les indications de Vicat. On produit la chaux hydraulique en calcinant un mélange de 4 parties de calcaire de Meudon et de 1 partie d'argile de Vanves.

337. La chaux est peu usitée en médecine; à l'intérieur, on la prescrit quelquefois, étendue de 4 ou 5 fois son poids d'eau, comme astringente et antiacide, dans l'ulcère de l'estomac, les diarrhées, les leucorrhées; à l'extérieur, la chaux entre dans la composition de diverses pommades antipsoriques. Un mélange de 8 à 10 parties d'eau de chaux avec 1 partie d'huile d'olive constitue le liniment oléo-calcaire, très précieux pour la guérison des brûlures.

338. **Sulfures de calcium.** — Un lait de chaux, saturé par un courant d'hydrogène sulfuré, fournit une masse grise, souvent verdâtre quand la chaux est

impure, et formée principalement de sulfhydrate de calcium CaH^2S^2. Ce sulfhydrate est usité comme dépilatoire.

Dans le traitement de la gale, on emploie, sous le nom de *sulfure de chaux liquide,* un mélange d'hyposulfite et de polysulfure de calcium produit par l'ébullition d'un mélange de 150 parties d'eau, 35 parties de soufre, 14 parties de chaux vive. On prolonge l'ébullition pendant une heure au moins, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, et l'on filtre la liqueur, qui doit marquer 20° Baumé. Cette solution, d'un jaune orangé, remplace les sulfures de potassium et de sodium pour les bains sulfureux; elle est d'un prix moins élevé.

339. **Chlorure de calcium** $CaCl^2 + 6H^2O$. — Le chlorure de calcium, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre ou la craie et l'évaporation de la solution, cristallise en prismes hexagonaux avec 6 molécules d'eau. Il est très déliquescent et se dissout dans l'eau en amenant un abaissement considérable de température : mélangé avec de la neige, il produit un froid qui peut aller à 40° au-dessous de zéro. Par l'action de la chaleur, il se déshydrate vers 200° et se convertit en une masse poreuse de sel anhydre $CaCl^2$, qui, plus fortement chauffé, subit la fusion ignée et peut se couler en plaques blanches.

Le sel anhydre est très avide d'eau; il s'y combine avec une notable élévation de température. Cette avidité du chlorure de calcium anhydre pour l'eau le fait employer dans les laboratoires, où il sert à dessécher les gaz et certains liquides.

340. **Carbonate de calcium** CO^3Ca. — Le carbonate de calcium, carbonate de chaux ou *calcaire*, prend naissance toutes les fois qu'on traite un sel soluble de

calcium par un carbonate alcalin, et se précipite sous forme d'une poudre blanche, volumineuse.

C'est un des corps les plus répandus de la nature, et l'un des principaux éléments de l'écorce terrestre; il constitue des chaînes de montagnes entières, comme les Apennins, les Pyrénées, les Vosges, le Jura, des îles madréporiques comme celles des mers du Sud. La coquille des œufs, celle des mollusques, la carapace des crustacés, sont formées de carbonate calcaire.

On le trouve sous des états très divers, quelquefois cristallisé, le plus souvent à l'état amorphe.

A l'état cristallisé, le carbonate calcaire est dimorphe; la variété appelée *spath d'Islande* est en cristaux rhomboédriques, transparents, présentant le phénomène de la double réfraction; la variété connue sous le nom d'*aragonite* appartient au prisme rectangulaire.

Le marbre statuaire ou marbre blanc est du carbonate de calcium pur; il présente une cassure cristalline, analogue à celle du sucre : de là son nom de *marbre saccharoïde;* il n'est employé que par les sculpteurs. Les plus beaux marbres statuaires viennent de Carrare, près de Modène, et de l'île de Paros, dans l'archipel grec.

A l'état amorphe, le carbonate de calcium présente un plus grand nombre de variétés. Les unes sont compactes, susceptibles d'être polies : ce sont les marbres souvent colorés et dont la coloration est due à des matières étrangères, des oxydes métalliques, du bitume, etc.

La moins brillante et la plus utile des variétés de carbonate de chaux est le *calcaire grossier* ou pierre à bâtir, pierre à chaux, qui se rencontre en bancs plus ou moins considérables. Sa couleur est blanche ou

grise, sa texture lâche, son grain grossier; suivant les dimensions des blocs naturels, on les distingue en pierres de taille et en moellons. Ces calcaires sont mélangés de silice, d'argile, d'oxyde de fer, de carbonate de magnésium.

La *craie*, appelée vulgairement *blanc de Meudon*, *blanc d'Espagne*, est un carbonate de chaux faiblement agrégé, résultant de l'agglomération de débris d'infusoires à coquilles calcaires.

La *pierre lithographique* est un carbonate de chaux compact, susceptible d'être poli.

Enfin, on désigne sous le nom d'*albâtre calcaire* une variété translucide de carbonate de calcium.

Il est insoluble dans l'eau, à moins que celle-ci ne renferme de l'acide carbonique, qui le convertit en bicarbonate soluble.

Quand une eau contenant du bicarbonate de calcium est abandonnée à l'évaporation, le bicarbonate se décompose, de l'acide carbonique se dégage, et le carbonate de calcium se dépose sous forme cristalline.

Si la décomposition a lieu vers 100°, le carbonate calcaire affecte la forme de l'aragonite; si elle a lieu au-dessous de 30°, il se présente en rhomboèdres, comme le spath d'Islande; on peut donc obtenir à volonté les deux formes différentes sous lesquelles le carbonate de calcium cristallisé se présente dans la nature.

Les eaux des différents terrains calcaires renferment ainsi du carbonate de chaux qui y est dissous, à la faveur d'un excès d'acide carbonique. (Voyez EAUX, § 30.)

341. Sous quelque état qu'il se présente, le carbonate de calcium est facile à distinguer des autres matières minérales : il fait effervescence avec les

acides en dégageant du gaz carbonique, et la solution présente les caractères des sels de calcium.

Soumis à l'action d'une forte chaleur, ce sel se dédouble en gaz carbonique et en chaux (oxyde de calcium) :

$$\underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CO^3Ca} = \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Oxyde de calcium.}}{CaO}$$

342. **Sulfate de calcium** $SO^4Ca + 2H^2O$. — Le sulfate de calcium, sulfate de chaux ou *gypse*, se rencontre dans les terrains tertiaires inférieurs, au-dessous du calcaire grossier; il est hydraté et renferme 2 molécules d'eau. La *pierre à plâtre*, qui se trouve en quantités considérables aux environs de Paris, est essentiellement formée de gypse amorphe, mélangé de petits cristaux brillants du même sel et renfermant en outre 5 à 15 pour 100 de carbonate calcaire et d'oxyde de fer; celui-ci colore souvent la pierre en jaune.

Le gypse cristallisé est en lames, ou en rosaces, ou en grands cristaux hémitropes ayant la forme d'une flèche ou d'un fer de lance.

Il existe en Toscane une variété de sulfate de chaux translucide, l'*albâtre blanc* ou *gypseux*, susceptible de recevoir un beau poli, et avec lequel on fabrique des vases et des objets d'ornement : certaines variétés d'albâtre gypseux ont une couleur fauve.

Enfin, par l'addition de l'acide sulfurique ou d'un sulfate soluble à la solution d'un sel de calcium, il se précipite une poudre blanche, lourde, de sulfate de calcium.

Ce sel est peu soluble dans l'eau : un litre d'eau n'en dissout que 2 grammes à 2 gr. 5, suivant la température. Les eaux qui renferment du sulfate de chaux sont

impropres à la consommation. (Voyez EAUX POTABLES, § 29.)

343. Le gypse, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau de cristallisation dès 130° et devient anhydre. Il constitue alors le *plâtre*, qui, mélangé avec de l'eau, forme une pâte liquide, se solidifiant au bout de peu de temps. Cette solidification du plâtre est due à ce que le gypse anhydre se combine avec l'eau, en donnant des cristaux de sulfate de chaux hydraté, qui s'enchevêtrent les uns dans les autres et forment un tout solide.

En s'hydratant, il augmente de volume. Cette propriété le fait employer dans les moulages. La bouillie liquide de plâtre, versée dans un moule, en remplit toutes les cavités, et, se gonflant pendant sa solidification, en reproduit les moindres détails.

Le gypse, après avoir été chauffé à 160-200°, ne s'hydrate que difficilement; si la calcination a été poussée jusqu'au rouge cerise, il perd la propriété de se combiner avec l'eau : aussi la cuisson de la pierre à plâtre donne-t-elle souvent des produits d'inégale valeur.

Si l'on trempe du plâtre cuit dans une dissolution d'alun et qu'après dessiccation on le recuise de nouveau au rouge sombre, on obtient le *plâtre aluné*, qui devient plus dur que le plâtre ordinaire et adhère mieux au bois et à la pierre.

Le plâtre récemment cuit, pulvérisé très finement et délayé dans une solution de colle de gélatine blanche, donne une bouillie qui durcit très vite et qui est susceptible de recevoir un beau poli. C'est là le *stuc*, dont on se sert pour décorer l'intérieur des maisons et qui, par le mélange de divers oxydes métalliques, prend l'aspect de certains marbres.

On emploie également le plâtre en agriculture pour amender le sol des prairies artificielles.

344. **Phosphate de calcium** (*phosphate de chaux*). — On connaît plusieurs phosphates de calcium. Le *sel neutre*, appelé ordinairement *tribasique*, renferme $(PhO^4)^2Ca^3$; il résulte du remplacement des 6 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'acide phosphorique PhO^4H^3 par 3 atomes de calcium, métal diatomique.

Ce phosphate neutre ou tribasique forme les quatre cinquièmes de la partie inorganique des os, l'autre cinquième étant formé de carbonate de calcium et de sels de magnésium.

On trouve en outre, dans le sol, des gisements importants de phosphate de chaux, en nodules renfermant 54 à 80 pour 100 de ce sel, et dont l'existence a été signalée dès 1820 par Berthier. Ces nodules paraissent être des *coprolithes*, c'est-à-dire des excréments fossiles de grands sauriens disparus. La découverte des gisements de coprolithes est due surtout à M. de Molon, qui les a rencontrés dans la Seine-Inférieure, la Somme, le Pas-de-Calais, le Nord, les Ardennes, la Meuse, etc.

La chaux phosphatée d'Espagne ou *apatite* est un minéral cristallisé contenant de 80 à 85 pour 100 de phosphate de chaux. Enfin, on trouve dans le département du Lot et dans celui de Tarn-et-Garonne une chaux phosphatée amorphe, réunie en masses compactes et terreuses, et connue sous le nom de *phosphorite*.

Ces diverses variétés de phosphates de chaux, ainsi que le noir animal provenant de la calcination des os, sont des engrais précieux fort usités en agriculture, parce que les plantes, comme les animaux, ont besoin d'acide phosphorique pour vivre et se développer.

Le phosphate de chaux est insoluble dans l'eau, mais les acides l'attaquent facilement. L'acide carbonique même le dissout; si l'on met du phosphate de chaux des os en suspension dans de l'eau chargée d'acide carbonique, il se forme du carbonate calcaire et du phosphate acide de calcium PhO^4CaH, qui se dissout. C'est par ce mécanisme que les plantes peuvent enlever au sol le phosphate de chaux et se l'assimiler. Néanmoins, certaines variétés de phosphates de chaux naturels sont tellement compactes, qu'elles résistent à l'action de l'acide carbonique et ne produisent pas une action marquée sur la végétation.

Aussi attaque-t-on les phosphates naturels par l'acide sulfurique, employé en quantité suffisante pour saturer toute la chaux et mettre l'acide phosphorique en liberté. On donne à l'engrais ainsi préparé le nom de *superphosphate de chaux;* ce n'est, à proprement parler, qu'un mélange d'acide phosphorique et de sulfate de chaux.

Le phosphate de chaux a été prescrit comme astringent dans les diarrhées rebelles, et comme reconstituant dans le rachitisme, pour fournir aux os l'élément qui leur manque.

345. **Hypochlorite de calcium.** — Le *chlorure de chaux* du commerce est un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de calcium; on le prépare en faisant arriver du chlore dans des chambres dont le sol est garni de chaux humectée. La réaction est la même que celle qui donne naissance aux hypochlorites de potassium et de sodium :

$$\underset{\text{Oxyde de calcium.}}{2CaO} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^4} = \underset{\text{Hypochlorite de calcium.}}{(ClO)^2Ca} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2}$$

On doit éviter une trop forte élévation de température, car entre 60° et 100° la réaction est différente et fournit du chlorate et du chlorure de calcium :

$6CaO$	$+$	$6Cl^2$	$=$	$5CaCl^2$	$+$	$(ClO^3)^2Ca$
Chaux.		Chlore.		Chlorure de calcium.		Chlorate de calcium.

Le chlorure de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent. Comme les autres hypochlorites, il est désinfectant et décolorant ; c'est le plus employé, parce qu'étant solide il est d'un transport commode. Traité par l'eau, il lui abandonne de l'hypochlorite et du chlorure, tandis qu'il reste de l'hydrate de calcium insoluble. Cette solution (*chlorure de chaux liquide*) se détruit par l'ébullition, avec formation de chlorate et de chlorure :

$3(ClO)^2Ca$	$=$	$(ClO^3)^2Ca$	$+$	$2CaCl^2$
Hypochlorite de calcium.		Chlorate de calcium.		Chlorure de calcium.

346. Chlorométrie. Les chlorures décolorants du commerce sont des mélanges en proportions variables d'hypochlorite, de chlorure et d'oxyde. Leur valeur vénale dépend de la quantité d'hypochlorite, c'est-à-dire de la quantité de chlore qu'ils peuvent mettre en liberté. Le procédé d'analyse qui permet de doser cette quantité de chlore est appelé *chlorométrie*.

La chlorométrie est fondée sur ce fait que le chlore oxyde l'acide arsénieux en solution aqueuse et le convertit en acide arsénique :

As^2O^3	$+$	$2H^2O$	$+$	$4Cl$	$=$	As^2O^5	$+$	$4HCl$
Acide arsénieux.		Eau.		Chlore.		Acide arsénique.		Acide chlorhydrique.

Une molécule ou 198 grammes d'acide arsénieux exige deux molécules ou 142 grammes de chlore pour passer à l'état d'acide arsénique.

D'autre part, le chlore décolore la solution de sulfate d'indigo; mais, dans une liqueur où se trouvent tout à la fois de l'acide arsénieux et du sulfate d'indigo, celui-ci ne sera décoloré que lorsque tout l'acide arsénieux aura passé à l'état d'acide arsénique; la décoloration instantanée du sulfate d'indigo indique donc la fin de la réaction.

Par conséquent, en prenant un poids connu d'acide arsénieux en solution, et y ajoutant peu à peu une solution d'hypochlorite, en présence de sulfate d'indigo, on arrive à connaître combien il faut de cette liqueur pour oxyder le poids connu d'acide arsénieux, et par suite combien elle renferme de chlore pour 100.

Pour exécuter ce dosage, on prépare une liqueur arsénieuse normale renfermant 4 gr. 439 d'acide arsénieux pur As^2O^3 par litre, ce qui représente la quantité d'acide arsénieux oxydé par un litre de chlore; en effet, le litre de chlore pèse 3 gr. 17, et l'on a

$$198 : 142 :: 4{,}439 : 3{,}17.$$

La liqueur normale d'acide arsénieux est ainsi oxydée par son propre volume de chlore.

Ceci fait, on prend 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse que l'on colore avec quelques gouttes de sulfate d'indigo, et l'on y ajoute goutte à goutte au moyen d'une burette graduée une solution faite avec 10 grammes du chlorure de chaux à analyser dissous dans un litre d'eau.

Si les 10 grammes de chlorure de chaux renfermaient un litre de chlore, il est évident que 10 centimètres

cubes de cette solution oxyderaient tout l'acide arsénieux de 10 centimètres cubes, puisque le litre de liqueur arsénieuse normale correspond à un litre de chlore. Si, pour amener la décoloration de l'indigo, il faut en ajouter 20 centimètres cubes, c'est que les 10 grammes de chlorure de chaux ne renferment qu'un demi-litre de chlore : la richesse x de ces 10 grammes est égale à $\frac{10}{20}$ de litre, et si l'on veut la rapporter au kilogramme de chlorure de chaux, on multiplie par 100 :

$$x = \frac{10 \times 100}{20} = 50.$$

Le titre d'un tel chlorure de chaux est donc de 50 litres de chlore au kilogramme. Pour avoir le titre x d'un chlorure de chaux, il suffit donc de diviser 1000 par le nombre n de centimètres cubes employé pour oxyder 10 centimètres cubes de la liqueur arsénieuse :

$$x = \frac{10 \times 100}{n}.$$

Les chlorures de chaux du commerce ont des titres qui varient de 90 à 110°.

BARYUM. — STRONTIUM

347. **Baryum.** — Le baryum, poids atomique 137, symbole Ba, est un métal argentin, décomposant l'eau à la température ordinaire. Il est sans usages.

Il existe dans le sol à l'état de carbonate et de sulfate; ce dernier est le *spath pesant* des minéralogistes.

Le carbonate de baryum, beaucoup plus fixe que le carbonate de calcium, ne se décompose par la chaleur

qu'à une très haute température. Aussi prépare-t-on l'*oxyde de baryum* BaO en décomposant l'azotate au rouge clair. L'oxyde de baryum ou baryte ressemble à la chaux; comme elle, il s'unit à l'eau avec un grand dégagement de chaleur, en donnant l'hydrate BaO^2H^2 qui cristallise avec 8 molécules d'eau, $BaO^2H^2 + 8H^2O$, en cristaux blancs et transparents.

L'hydrate BaO^2H^2 est beaucoup plus soluble dans l'eau que la chaux; l'eau froide en dissout 4 p. 100, et l'eau bouillante 50 p. 100; la solution est appelée *eau de baryte*.

Chauffé au rouge sombre, l'oxyde BaO absorbe l'oxygène de l'air et donne un *bioxyde* BaO^2 qui, au rouge clair, abandonne cet oxygène et repasse à l'état d'oxyde BaO.

Le *sulfate de baryum* artificiel SO^4Ba, obtenu par l'action d'un sulfate soluble sur le chlorure de baryum, est un précipité blanc complètement insoluble dans l'eau. On l'emploie dans la peinture et dans la fabrication du papier; incorporé à la pâte à papier, il lui donne de la blancheur et du poids.

Les sels de baryum sont très vénéneux. Ils possèdent une grande densité : de là le nom du métal, βαρὺς, pesant.

348. **Strontium**. — Le strontium, poids atomique 87,5, symbole Sr, présente les plus grandes analogies avec le baryum. Excepté l'azotate, qui colore la flamme en rouge et entre dans la composition des feux d'artifice, les sels de strontium sont sans usages; mais, depuis quelque temps, on emploie la strontiane au lieu de la chaux dans l'extraction du sucre de betterave.

349. CARACTÈRES DES SELS DE CALCIUM, DE BARYUM ET STRONTIUM. — Ils sont incolores. L'ammoniaque ne les précipite pas; la potasse et la soude ne les précipi-

tent qu'en solution concentrée. L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque sont sans action sur eux; par ce caractère, ils se rapprochent des métaux alcalins, mais ils s'en distinguent, parce qu'ils sont précipités par les carbonates et les sulfates solubles.

En effet, les carbonates et les sulfates de calcium, de baryum et de strontium sont insolubles ou presque insolubles.

Ce sont là des caractères communs. Les sels de ces trois métaux se distinguent de la manière suivante :

L'azotate et le chlorure de calcium sont déliquescents; ceux de baryum et de strontium ne le sont pas. Les trois sulfates sont insolubles, mais à des degrés différents. Le précipité de sulfate de baryum, complètement insoluble, se produit immédiatement, quel que soit l'état de dilution de la liqueur; celui de sulfate de strontium n'apparaît qu'au bout de quelque temps dans les solutions étendues. Le précipité de sulfate de calcium, sel soluble dans 500 fois son poids d'eau, ne se fait pas dans des solutions aussi peu concentrées.

Une solution limpide de sulfate de calcium précipite les sels de baryum et de strontium.

Avec l'oxalate d'ammoniaque, les sels de calcium, même en solutions très étendues, donnent un précipité blanc d'oxalate de calcium soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, insoluble dans les acides acétique et oxalique.

Les sels de baryum et de strontium ne précipitent par l'acide oxalique qu'en solutions plus concentrées.

Le chromate de potasse et l'acide hydrofluosilicique précipitent les solutions étendues des sels de baryum, mais ils ne précipitent pas les sels de strontium.

350. **Relations des trois métaux alcalino-terreux.** — Le calcium, le baryum et le strontium forment la

famille naturelle des métaux alcalino-terreux, unis entre eux par les plus étroites analogies. Ils décomposent l'eau à la température ordinaire. Leur atome fixe deux atomes de chlore. Ils fournissent des chlorures solubles de la formule $R''Cl^2$ (R étant un quelconque de ces trois métaux), des oxydes de la formule $R''O$ se combinant énergiquement avec l'eau pour donner des hydrates de la formule RO^2H^2. De plus, ces trois oxydes fixent de l'oxygène au rouge pour se convertir en bioxydes de la formule RO^2. On connaît, en effet, outre le bioxyde de baryum BaO^2, un bioxyde de calcium CaO^2 et un bioxyde de strontium SrO^2.

Enfin leurs carbonates et leurs sulfates sont insolubles ou très peu solubles.

Ils se rapprochent des métaux alcalins par leur avidité pour l'oxygène, par la réaction alcaline de leurs hydrates qui sont des bases énergiques, par la nature de leurs oxydes non réductibles par le charbon et l'hydrogène, et s'en séparent nettement par leur diatomicité et l'insolubilité de leurs sulfates et de leurs carbonates.

Ainsi que nous le verrons plus loin, le plomb se rapproche par certains caractères des métaux alcalino-terreux.

CHAPITRE XVII

PLOMB. — MAGNÉSIUM. — ZINC

Plomb. — Oxydes (litharge, minium, bioxyde). — Sulfure, chlorure, iodure, carbonate, sulfate de plomb. — Caractères des sels de plomb. — Relations du plomb.
Magnésium. — Oxyde, chlorure, carbonate, sulfate, phosphate, silicates de magnésium. — Caractères des sels de magnésium. — Relations du magnésium.
Zinc. — Oxyde, chlorure, sulfate de zinc. — Caractères des sels de zinc. — Relations du zinc.

PLOMB

351. Le minerai de plomb est la galène ou sulfure de plomb. Ses gisements sont très répandus. On l'exploite en Espagne, en Hongrie, en Silésie, en Saxe et en France, dans le Puy-de-Dôme, la Lozère, etc.

Les procédés d'extraction varient suivant la nature de la gangue qui accompagne le minerai.

La méthode dite *par réaction* s'applique aux minerais dont la gangue renferme peu de silice. Le minerai bocardé, criblé et lavé, est grillé au contact de l'air; une partie du sulfure de plomb s'oxyde et se transforme en sulfate et en oxyde, en même temps qu'il se dégage du gaz sulfureux. Après quelques heures de grillage, on ferme toutes les ouvertures qui amenaient l'air dans le foyer et l'on continue à chauffer. Alors le sulfure de plomb non attaqué réagit sur le sulfate et

l'oxyde formé, du gaz sulfureux se dégage, et le métal, mis en liberté, coule dans un bassin de réception.

Les réactions qui se passent dans cette phase de l'opération sont représentées par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Oxyde de plomb.}}{2PbO} + \underset{\text{Sulfure de plomb.}}{PbS} = \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Plomb.}}{3Pb}$$

$$\underset{\text{Sulfate de plomb.}}{SO^4Pb} + \underset{\text{Sulfure de plomb.}}{PbS} = \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{2SO^2} + \underset{\text{Plomb.}}{2Pb}$$

Les minerais du Harz, riches en silice, ne peuvent être traités de cette manière, parce que le métal passerait en grande partie à l'état de silicate.

On extrait le métal en réduisant les minerais par le fer. On les fond avec 35 p. 100 de fonte de fer grenaillée, et l'on reçoit, dans un bassin, le sulfure de fer et le plomb en pleine fusion; le métal, plus dense, vient occuper la partie inférieure, et le sulfure de fer, plus léger, peut être séparé par décantation.

352. Le plomb est d'un gris bleuâtre, brillant quand il vient d'être récemment coupé ou fondu, très mou et facilement rayé par l'ongle. Son poids atomique est de 207; son symbole est Pb.

Il fond à 325°; mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, il n'a pas d'élasticité et ne possède qu'une faible ténacité; un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 5,5 kilogrammes. Il est peu ductile, mais assez malléable. Sa densité est de 11,35.

Il laisse sur le papier des taches grises, comme le fait le graphite.

A l'air, la surface brillante du plomb récemment

fondu se recouvre promptement d'une couche grisâtre d'un sous-oxyde. Maintenu en fusion au contact de l'air, le plomb se convertit en oxyde de plomb PbO.

Il peut être conservé sans altération dans l'eau pure privée de gaz par l'ébullition : au contact de l'eau aérée, il se recouvre d'une couche d'oxyde et de carbonate. On ne peut s'en servir pour conduire ou conserver des eaux de pluie ou de sources très pures qui sont toujours aérées; mais, si ces eaux renferment du sulfate de chaux, le métal est faiblement attaqué; il se recouvre promptement d'une couche de sulfate de plomb insoluble qui protège le reste du métal contre une altération profonde. C'est pour cela qu'on a pu, sans inconvénients sensibles, se servir de conduites en plomb pour les eaux potables; néanmoins, d'une manière générale, il est d'une bonne hygiène de proscrire l'emploi du plomb dans les tuyaux qui amènent les eaux destinées à l'alimentation. D'après les expériences de Fordos, on doit, dans tous les cas, filtrer l'eau qui sort des conduites en plomb, avant de s'en servir pour l'alimentation.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant, l'acide sulfurique étendu, n'attaquent le plomb que très faiblement; l'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'acide azotique le dissout rapidement à la température ordinaire.

Le plomb est employé à doubler les chambres dans lesquelles on fabrique l'acide sulfurique. Réduit en feuilles ou façonné en tuyaux, il sert à faire des conduites d'eau, de gaz, des toitures, des gouttières, etc.

Le plomb de chasse est du plomb allié à un peu d'arsenic qui lui donne la propriété de prendre la forme sphérique, quand on le fait tomber, fondu, d'une

grande hauteur, après lui avoir fait traverser une passoire où il se divise; les gouttelettes de plomb se solidifient pendant la chute.

353. **Oxydes de plomb.** — Ils comprennent le *protoxyde* PbO, le *bioxyde* ou *anhydride plombique* PbO^2, et le *plombate de plomb* ou *minium* Pb^3O^4.

354. PROTOXYDE DE PLOMB PbO. — Le plomb, à sa température de fusion, se recouvre d'une pellicule jaune de protoxyde de plomb, appelé *massicot*. Chauffé au rouge, le massicot fond lui-même, et, par le refroidissement, cristallise en paillettes brillantes, jaunes quand le refroidissement est rapide, rouges quand il a été lent. L'oxyde de plomb cristallisé par fusion porte le nom de *litharge*. La coupellation du plomb argentifère fournit de grandes quantités de litharge au commerce.

Il est un peu soluble dans l'eau pure, qui en dissout 1/7000e. Il est soluble dans la potasse et la soude. Chauffé avec des corps oxydables, charbon, hydrogène, il est facilement réduit, et le plomb est ramené à l'état métallique.

L'oxyde de plomb fondu se combine avec la silice en donnant un silicate très fusible : aussi ne peut-on le fondre dans des creusets de terre, qu'il perce très rapidement.

Par l'addition de l'ammoniaque à une solution d'azotate de plomb, on obtient un *hydrate* PbO^2H^2, blanc, insoluble, perdant son eau à une température peu supérieure à 100°.

Le massicot sert à préparer le minium; la litharge est la matière première de la fabrication de la céruse; elle est employée en pharmacie pour l'obtention de l'emplâtre simple, qui est un stéarate de plomb.

355. BIOXYDE DE PLOMB (*anhydride plombique, oxyde*

puce de plomb) PbO^2. — Quand on traite le minium, dont nous parlerons plus loin, par l'acide azotique étendu de 3 fois son volume d'eau, et qu'on porte le tout à l'ébullition, il se dissout de l'azotate de plomb, et il reste une poudre brune, insoluble, de bioxyde de plomb PbO^2.

Ce bioxyde est l'anhydride d'un acide métallique; dissous dans la potasse, il donne un plombate de potassium cristallisé $PbO^3K^2 + 3H^2O$ (Fremy). L'acide plombique correspondant à ce sel serait PbO^3H^2; mais, quand on veut isoler cet acide, il se dédouble en eau H^2O et en anhydride PbO^2 ou bioxyde de plomb.

Le minium est un plombate de plomb comparable au plombate de potassium :

PbO^3,Pb	PbO^3K^2
Plombate de plomb.	Plombate de potassium.

Quand on le traite par l'acide azotique, l'acide plombique est déplacé et mis en liberté à l'état d'anhydride :

PbO^3,Pb	$+$	$2AzO^3H$	$=$	$(AzO^3)^2Pb$	$+$	PbO^2	$+$	H^2O
Plombate de plomb.		Acide azotique.		Azotate de plomb.		Anhydride plombique.		Eau.

L'anhydride plombique est une poudre d'un brun foncé, insoluble dans l'eau, que la chaleur décompose en oxygène et en litharge. Traité par l'acide sulfurique, il dégage de l'oxygène et donne du sulfate de plomb :

PbO^2	$+$	SO^4H^2	$=$	SO^4Pb	$+$	O	$+$	H^2O
Bioxyde de plomb.		Acide sulfurique.		Sulfate de plomb.		Oxygène.		Eau.

Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure de plomb, et du gaz chlore se dégage :

PbO^2	+	$4HCl$	=	$PbCl^2$	+	$2H^2O$	+	$2Cl$
Bioxyde de plomb.		Acide chlorhydrique.		Chlorure de plomb.		Eau.		Chlore.

Il se comporte comme un oxydant énergique; trituré avec un corps combustible, comme le soufre et le sulfure d'antimoine, il les oxyde et enflamme le mélange.

Il entre dans la composition de la pâte pour les allumettes au phosphore rouge : c'est là son seul emploi industriel.

356. MINIUM (*plombate de plomb*). — Le massicot PbO, chauffé au contact de l'air à une température de 300 degrés, inférieure à son point de fusion, absorbe l'oxygène et se convertit en une poudre d'un rouge vif, qui est le minium.

Le minium est un plombate de plomb, mais sa composition n'est pas toujours constante et varie avec la durée de l'oxydation. Berzelius a analysé un minium de la formule $Pb^2O^3 = PbO^3Pb$, correspondant au plombate de potassium PbO^3K^2 décrit par M. Fremy; le plus ordinairement, le minium du commerce renferme Pb^3O^4, représentant l'union d'une molécule d'anhydride plombique et de 2 molécules d'oxyde de plomb. Soumis à l'action d'une forte chaleur, le minium perd de l'oxygène et se transforme en litharge. Traité par l'acide azotique, il donne du bioxyde et de l'azotate de plomb.

Il est d'une couleur rouge vif. Par la calcination ménagée du carbonate de plomb, on obtient du minium présentant une couleur orange : c'est la *mine orange* du commerce.

En raison de sa belle teinte, le minium sert à colorer les papiers de tentures, les cires à cacheter, et entre dans la fabrication des couleurs à l'huile. Il est surtout

employé pour la fabrication du cristal et du stras; on le préfère à la litharge, parce qu'on peut l'obtenir plus pur et exempt de métaux étrangers qui colore-raient le verre; de plus, quand on le chauffe, il dégage de l'oxygène qui brûle toutes les matières organiques accidentellement mélangées aux substances employées à la fabrication du cristal.

357. **Sulfure de plomb** PbS. — Le sulfure de plomb ou galène est en masses fragiles d'un gris bleuâtre métallique, d'une densité de 7,5. Le grillage le convertit en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb, tandis qu'il se dégage du gaz sulfureux. Chauffé avec l'oxyde ou le sulfate de plomb, il donne du gaz sulfureux, et la totalité du plomb est mise en liberté. La métallurgie de ce métal est fondée sur ces réac-tions (§ 347).

Les potiers de terre se servent de la galène, sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir les poteries grossières; ils les recouvrent de galène délayée dans l'eau et les chauffent de manière à obtenir à la surface un vernis de silicate de plomb. Comme la réaction ne se fait pas à une température suffisamment élevée, elle n'est que partielle, et il reste à la surface du vase de l'oxyde de plomb fondu, peu adhérent et très facilement attaqué par les acides faibles, comme le vinaigre. A l'usage, ces poteries présentent de graves inconvénients et donnent lieu à des empoisonnements saturnins chro-niques : les épidémies dites coliques du Poitou, coli-ques de Normandie, paraissent n'être que des intoxi-cations dues à l'emploi de poteries vernissées à la galène.

358. **Chlorure de plomb** $PbCl^2$. — Cristallisé, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 33 parties d'eau bouillante, ce sel n'est pas usité. La combinaison de

chlorure et d'oxyde de plomb (oxychlorure), qu'on prépare en fondant de la litharge avec du sel marin, est une belle couleur, variant du jaune clair au jaune brun. Elle sert à la peinture des décors de théâtre, des voitures, sous les noms de *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*.

359. **Iodure de plomb** PbI^2. — On précipite une solution d'azotate de plomb par l'iodure de potassium. L'iodure de plomb est d'un jaune citron, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare par le refroidissement en belles écailles hexagonales d'un jaune d'or; il se dissout dans un excès d'iodure de potassium, pour donner un iodure double, incolore et soluble dans l'eau.

Il entre dans la composition de différentes pommades prescrites contre les engorgements scrofuleux et syphilitiques.

360. **Sulfate de plomb** SO^4Pb. — C'est une poudre blanche, insipide, anhydre, presque complètement insoluble dans l'eau, indécomposable par la chaleur et se rapprochant par là des sulfates de baryum, de strontium et de calcium.

Il prend naissance toutes les fois qu'on ajoute un sulfate soluble ou de l'acide sulfurique à la dissolution d'un sel de plomb.

361. **Carbonate de plomb** (*céruse*) CO^3Pb. — Le carbonate de plomb se trouve dans la nature en cristaux présentant la même forme que l'aragonite. On le prépare, à l'état amorphe, en précipitant la solution d'un sel de plomb par un carbonate alcalin.

Il est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, décomposable par la chaleur.

Il est employé dans la peinture sous le nom de *blanc d'argent*, *céruse* ou *blanc de plomb*, et forme la base de presque toutes les peintures à l'huile.

Le procédé de préparation dit de Clichy est dû à Thenard. Il repose sur ce fait que l'acétate basique de plomb $(C^2H^3O^2)^2Pb,2PbO,H^2O$ est décomposé par l'acide carbonique, qui précipite du carbonate de plomb, tandis qu'il reste en solution de l'acétate neutre, sur lequel le gaz carbonique est sans action :

$$\underset{\text{Acétate basique de plomb.}}{(C^2H^3O^2)^2Pb,2PbO} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{2CO^2} = \underset{\text{Carbonate de plomb.}}{2CO^3Pb} + \underset{\text{Acétate neutre de plomb.}}{(C^2H^3O^2)^2Pb}$$

En faisant bouillir cet acétate neutre avec de la litharge, on le convertit de nouveau en acétate basique, qui, soumis ultérieurement à l'action du gaz carbonique, subit la même décomposition que précédemment. Il s'ensuit que l'acétate neutre de plomb n'est qu'un intermédiaire à l'aide duquel la litharge est transformée en céruse.

La céruse est ensuite lavée, séchée et broyée avec de l'huile, pour être livrée aux peintures.

Le procédé de Clichy donne une céruse moins belle que le procédé hollandais et est à peu près abandonné.

Le procédé hollandais, plus anciennement connu, consiste à introduire des lames de plomb roulées en spirale dans des vases de terre contenant un peu de mauvais vinaigre, et qu'on range par étage dans une fosse, en les faisant reposer sur des couches alternatives de fumier. Des ouvertures sont ménagées dans la masse pour y permettre la circulation de l'air. Le vinaigre attaque les lames de plomb qui sont partiellement converties en acétate basique; sur cet acétate réagit l'acide carbonique produit par la fermentation du fumier, et, au bout d'un à deux mois, les lames de plomb sont couvertes d'une couche de céruse, qui est

détachée, broyée et lavée. Ces dernières opérations doivent se faire dans des moulins bien fermés, de manière à éviter l'existence, dans l'air de l'usine, de poussières riches en plomb, qui amèneraient des empoisonnements chroniques de la plus haute gravité.

La céruse du commerce est un mélange de carbonate neutre CO^3Pb et d'un carbonate hydraté basique (*hydrocérusite*) renfermant $2CO^3Pb,PbO^2H^2$ (L. Bourgeois).

362. **Chromate de plomb** CrO^4Pb. — Une solution de chromate de potassium donne, dans les dissolutions des sels de plomb, un précipité d'un beau jaune de chromate de plomb, usité dans la peinture à l'huile sous le nom de *jaune de chrome*. Dans la nature, le chromate de plomb se trouve cristallisé en prismes obliques d'une couleur rouge : c'est le *plomb rouge* des minéralogistes.

363. Caractères des sels de plomb. — Les sels de plomb solubles sont incolores, d'une saveur douce et astringente. Avec l'acide sulfurique et les sulfates, ils donnent un précipité de sulfate de plomb blanc et insoluble; avec les alcalis caustiques, ils précipitent de l'hydrate PbO^2H^2, soluble dans un excès de potasse ou de soude.

Le chlorure de sodium donne un précipité blanc, cristallin, de chlorure de plomb soluble dans 33 fois son poids d'eau bouillante.

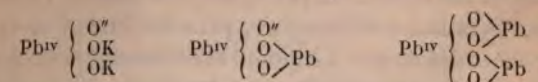
L'iodure de potassium et le chromate de potassium les précipitent en jaune.

L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins en séparent du sulfure de plomb de couleur noire, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

364. Relations du plomb. — Le plomb présente plusieurs points de ressemblance avec les métaux de

la famille du calcium; c'est après eux qu'on doit le ranger, sans cependant le faire entrer dans le même groupe. Comme le calcium, le baryum, il donne un sulfate insoluble et indécomposable par la chaleur, un carbonate insoluble cristallisant comme l'aragonite, un bioxyde PbO^2; ses sels sont isomorphes avec ceux des métaux du calcium. Mais il s'en distingue par divers caractères; il ne décompose pas rapidement l'eau à froid; son oxyde est réductible par le charbon, son sulfure insoluble. Enfin il possède une propriété qui le sépare nettement des autres métaux diatomiques. Dans certaines combinaisons, il fonctionne comme tétratomique : ainsi on connaît un dérivé organo-métallique dans lequel un atome de plomb est saturé par quatre groupes monoatomiques, *éthyle* C^2H^5; c'est le *plomb tétréthyle* $Pb^{IV}(C^2H^5)^4$.

Dans les miniums Pb^3O^3 et Pb^3O^4, un des atomes de plomb fonctionne comme tétratomique; le plomb est de même tétratomique dans le plombate de potassium :



Plombate de potassium. — Plombate de plomb (minium). — Autre minium.

365. Action des sels de plomb sur l'organisme. — Les sels de plomb sont vénéneux; l'empoisonnement affecte la forme aiguë ou la forme chronique.

La forme aiguë s'observe par suite de l'ingestion des sels solubles de plomb. Les malades sont pris de nausées, de douleurs violentes du ventre, d'engourdissement des membres inférieurs; l'abattement est général. Quand la mort survient, c'est au bout de trois ou quatre jours. On combat facilement cette forme de l'in-

toxication si l'on est appelé peu de temps après l'ingestion du poison; en administrant au malade du sulfate de magnésie, on transforme le sel de plomb en sulfate insoluble, dont on débarrasse l'économie par des purgations.

La forme lente de l'empoisonnement saturnin est plus grave et plus fréquente. Elle s'observe dans un grand nombre d'industries où l'on manie le plomb ou ses préparations, chez les fabricants de céruse et de vernis, les broyeurs de couleurs, les peintres, les fondeurs, les étameurs.

Les phénomènes de l'empoisonnement saturnin chronique apparaissent après plusieurs mois de séjour dans une atmosphère viciée par les poussières plombiques. Les individus deviennent pâles, maigres, et sont pris de la colique dite *colique des peintres*, dont les crises s'accompagnent de violentes douleurs. En même temps, le système nerveux est profondément atteint; il apparaît bientôt des douleurs intenses, de l'anesthésie et souvent de la paralysie, qui affecte spécialement les muscles extenseurs, principalement ceux du poignet et des doigts. Le plomb est éliminé par les reins, mais ceux-ci sont altérés par cette élimination, et l'intoxication s'accompagne d'une albuminurie saturnine qui a été signalée par M. A. Ollivier.

La colique sèche des pays chauds, longtemps considérée comme une espèce morbide particulière, n'est autre qu'une colique saturnine, produite par l'emploi d'eau de mer distillée dans des appareils munis de serpentins en plomb. Ce fait important a été établi par les recherches du docteur A. Lefèvre.

Une bonne disposition des ateliers où l'on travaille le plomb et ses préparations est le seul préservatif à employer contre les empoisonnements saturnins.

On doit, par des procédés mécaniques, remplacer autant que possible la main de l'homme, broyer les substances avec de l'eau ou de l'huile dans des moulins bien fermés, ventiler avec soin les ateliers; en un mot, préserver les ouvriers du contact des poussières métalliques.

C'est ce qu'on fait actuellement dans les fabriques de céruse, qui présentent moins de dangers qu'autrefois. Néanmoins, comme dans beaucoup d'industries il n'est pas facile d'éviter entièrement l'absorption de particules métalliques, les individus dont la santé commence à s'altérer doivent changer de profession s'ils ne veulent pas être exposés à des paralysies qui les rendront invalides le reste de leur existence.

Quant à la manière de reconnaître le plomb dans les organes, nous en parlerons plus tard, en indiquant le procédé général d'analyse qui permet de retrouver les poisons métalliques, ainsi que l'arsenic, le bismuth, l'antimoine et l'étain.

MAGNÉSIUM

366. Ce métal, dont le poids atomique est 24 et le symbole Mg, ne se rencontre dans la nature qu'à l'état de combinaison : carbonate, carbonate double de magnésium et de calcium, sulfate, silicate, chlorure.

Découvert en 1831 par Bussy, il s'obtient par l'action du sodium au rouge sur le chlorure de magnésium, en présence du chlorure de sodium et du fluorure de calcium, qui servent de fondants.

Par son éclat, il ressemble à l'argent. Il est très léger, sa densité n'est que de 1,75; il fond vers 500° et se volatilise à la chaleur rouge. Dans la flamme d'une

bougie, il prend feu et brûle en se convertissant en oxyde de magnésium. Cette oxydation produit une flamme blanche, très éclairante, et d'un éclat tel que l'œil peut à peine la supporter.

Pur, il ne s'altère pas sensiblement dans l'air sec. Dans l'air humide ou dans l'eau à froid, il s'oxyde lentement.

On emploie le magnésium pour produire une lumière artificielle très vive. Comme sa flamme est riche en rayons chimiques, on s'est servi de lampes alimentées par du magnésium pour prendre des photographies dans les endroits où ne pénètre pas la lumière du soleil, comme les catacombes et l'intérieur des pyramides.

367. **Oxyde de magnésium** (*magnésie*) MgO. — Cet oxyde, que fournit la combustion du métal, se prépare d'ordinaire au moyen du carbonate basique de magnésium ou magnésie blanche (§ 369), que l'on calcine au rouge dans des creusets. La magnésie est une poudre blanche très légère; mais, si l'on tasse fortement le carbonate dans les creusets, après l'avoir humecté, on obtient une magnésie beaucoup plus dense. C'est ainsi qu'on prépare la magnésie commerciale, appelée *magnésie anglaise*, et que quelques médecins préfèrent à tort. Plus agrégée que la magnésie ordinaire, elle est plus difficilement attaquée par les acides et convient moins pour l'usage médical.

L'oxyde de magnésium est blanc, pulvérulent, plus ou moins léger, infusible aux plus hautes températures, irréductible par le charbon, presque entièrement insoluble dans l'eau : 10 kilogrammes d'eau n'en dissolvent pas même 2 grammes.

Au contact de l'eau, la magnésie se transforme en un hydrate blanc, amorphe, MgO^2H^2, que l'on trouve

cristallisé dans la nature. L'hydrate amorphe absorbe peu à peu l'acide carbonique de l'air.

Le même hydrate se précipite par l'addition de la potasse au sulfate de magnésium :

SO^4Mg	+	$2KHO$	=	MgO^2H^2	+	SO^4K^2
Sulfate de magnésium.		Potasse.		Hydrate de magnésium.		Sulfate de potassium.

La magnésie calcinée est employée comme antiacide dans les dyspepsies, qui s'accompagnent de renvois acides. A la dose de 8 à 10 grammes, elle est purgative. C'est le contrepoison de l'acide arsénieux et des acides caustiques, avec lesquels elle donne des sels inoffensifs.

368. **Chlorure de magnésium** $MgCl^2 + 6H^2O$. — Ce sel se trouve en dissolution dans l'eau de mer; on peut le préparer en saturant du carbonate de magnésium par l'acide chlorhydrique et concentrant la solution. Il se sépare en cristaux prismatiques renfermant 6 molécules d'eau qu'on ne peut lui enlever par la chaleur sans le décomposer. Quand on chauffe le chlorure hydraté, une partie de son eau de cristallisation réagit sur le sel et le dédouble en magnésie et en acide chlorhydrique :

$MgCl^2$	+	H^2O	=	MgO	+	$2HCl$
Chlorure de magnésium.		Eau.		Magnésie.		Acide chlorhydrique.

Une décomposition partielle a déjà lieu par l'ébullition des solutions très concentrées de chlorure de magnésium; elle explique l'acidité des eaux potables obtenues par distillation de l'eau de mer. De plus, l'acide chlorhydrique dégagé agit sur les tuyaux en plomb du serpentin, et c'est à lui qu'il faut attribuer la

présence de petites quantités de plomb dans l'eau de mer distillée. On obvie à cet inconvénient en ajoutant à l'eau de mer, avant de procéder à la distillation, un peu de chaux éteinte qui fixe l'acide chlorhydrique mis en liberté.

Pour obtenir le chlorure de magnésium anhydre, duquel on retire le magnésium, on ajoute du chlorure d'ammonium à la solution du chlorure de magnésium hydraté, et l'on évapore à siccité; toute l'eau de cristallisation est éliminée, et il reste une combinaison de chlorure de magnésium et de chlorure d'ammonium. Cette combinaison portée au rouge se détruit; le chlorure d'ammonium se volatilise et laisse le chlorure de magnésium en belles lames blanches anhydres, renfermant $MgCl^2$.

369. **Carbonates de magnésium.** — Le *carbonate neutre* CO^3Mg se trouve dans la nature à l'état anhydre, et cristallisé en rhomboèdres comme le spath d'Islande; c'est la *giobertite* des minéralogistes. Dissous dans une eau chargée d'acide carbonique, il s'en sépare par l'évaporation, dans un courant de ce gaz, en prismes rectangulaires comme ceux de l'aragonite. Ce carbonate présente donc le même dimorphisme que le carbonate de calcium.

Il est insoluble dans l'eau, et se transforme en sel basique lorsqu'on le met en suspension dans l'eau et qu'on porte celle-ci à l'ébullition.

Une solution bouillante de sulfate de magnésium, additionnée de carbonate de sodium en excès, donne un précipité blanc, léger, volumineux, d'*hydrocarbonate de magnésium* ou *carbonate basique*, appelé aussi *magnésie blanche*, et qui est une combinaison de carbonate et d'hydrate de magnésium, avec trois molécules d'eau; il renferme $3CO^3Mg$, $MgO^2H^2 + 3H^2O$.

Cette composition n'est pas constante : la magnésie blanche renferme une plus ou moins grande proportion d'hydrate de magnésium, suivant la durée de l'ébullition.

En Angleterre et en Bohême, on prépare ce corps en précipitant, par le carbonate de sodium, les eaux mères des sources d'où l'on a déjà retiré la plus grande partie du sulfate de magnésium par cristallisation.

L'hydrocarbonate de magnésium se trouve dans le commerce sous la forme de grands pains rectangulaires blancs, légers et très friables. Il sert à préparer la magnésie calcinée; on l'emploie aussi comme antiacide.

370. *Dolomie.* — La dolomie est un carbonate double de magnésium et de calcium; il en existe en France et en Angleterre des gisements importants. On l'utilise pour obtenir les autres sels de magnésium; par exemple, traitée par l'acide sulfurique, elle fournit du sulfate de magnésium soluble et du sulfate de calcium insoluble.

371. **Sulfate de magnésium** $SO^4Mg + 7H^2O$. — Ce sel se trouve en dissolution dans l'eau de la mer, qui en contient de 2 à 7 grammes par litre, et dans certaines eaux minérales, qu'il rend amères et purgatives : telles sont les sources de Saint-Gervais, en Savoie, de Pullna et de Sedlitz, en Bohême, d'Epsom, en Angleterre. Ces deux dernières en renferment 30 à 32 grammes par litre. Aussi est-il appelé communément *sel de Sedlitz*, *sel d'Epsom*.

Le sulfate de magnésium fourni au commerce s'extrait de ces deux sources. On peut aussi l'obtenir en traitant la dolomie par l'acide sulfurique.

Cristallisé à la température ordinaire, il est en

aiguilles renfermant 7 molécules d'eau. Chauffé à 220°, il est anhydre; au rouge vif, il subit la fusion ignée et ne se décompose qu'à une température très élevée. 100 parties d'eau dissolvent 26 parties de sulfate anhydre à 0° et 72 parties à 100°. Sa saveur est très amère.

Il est employé comme purgatif et sert à préparer la magnésie blanche ou hydrocarbonate de magnésium.

372. **Phosphates de magnésium.** — Le *phosphate neutre* $(PhO^4)^2Mg^3$ se rencontre en petites quantités dans les os, ainsi que dans les cendres des graminées.

Si l'on ajoute du phosphate acide de sodium PhO^4Na^2H à une solution d'un sel de magnésium, en présence d'ammoniaque, il se forme un précipité cristallisé de phosphate double de magnésium et d'ammonium, appelé *phosphate ammoniaco-magnésien* $PhO^4Mg\,(AzH^4) + 6H^2O$. Ce sel se rencontre dans l'urine et dans quelques calculs. Au microscope, il apparaît en grands prismes, isolés ou réunis en étoiles.

Un peu soluble dans l'eau pure, ce phosphate double est tout à fait insoluble dans l'eau ammoniacale. Sa formation sert à reconnaître les sels de magnésium ou l'acide phosphorique.

373. **Silicates de magnésium.** — Un grand nombre de minéraux sont constitués par des silicates de magnésium. Le *talc*, *talc de Venise* ou *craie de Briançon* est un silicate hydraté qui se trouve en écailles ou en lames transparentes; les tailleurs s'en servent pour la coupe des habits. Il donne une poudre douce au toucher qui est employée comme fard et sert à faciliter l'introduction des mains dans les gants. L'*amiante* ou *asbeste* est un silicate anhydre en filaments blancs et brillants. L'*écume de mer* ou *magnésite*, avec laquelle on fabrique des pipes, la *serpentine*, très dure, et dont

on fait des mortiers de pharmacie, des vases de cuisine infusibles et durcissant au feu, sont des silicates de magnésium hydratés.

374. Caractères des sels de magnésium. — Ils sont neutres aux papiers réactifs, incolores, d'une saveur amère très prononcée, quand ils sont solubles dans l'eau. L'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, sont sans action sur eux. La potasse et la soude y donnent un précipité blanc d'hydrate de magnésium; les carbonates alcalins en séparent de la magnésie blanche. Ces précipités ne se forment pas en présence des sels ammoniacaux, parce qu'il se produit des sels doubles, ammoniaco-magnésiens, qui sont solubles. Une réaction caractéristique des sels de magnésium est celle que produit l'addition du phosphate disodique en présence d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux. Il se précipite du phosphate ammoniaco-magnésien sous forme d'une poudre cristallisée.

375. Relations du magnésium. — Il se rapproche du calcium par l'irréductibilité de son oxyde au moyen du charbon, l'insolubilité et la forme cristalline de son carbonate présentant le même dimorphisme que le carbonate de calcium.

Il s'éloigne des métaux alcalino-terreux et se rapproche du zinc par son inaltérabilité à l'air, son point de fusion élevé, et surtout par la solubilité de son sulfate et la forme cristalline de ses sels, isomorphes avec ceux de zinc. C'est avec ce dernier métal qu'il présente le plus d'analogies.

ZINC

376. Les minerais de zinc sont le sulfure ou *blende*, le silicate et le carbonate, appelés l'un et l'autre *cala-*

mine; ces minerais forment des couches et des amas dans la Haute-Silésie, en Angleterre, en Westphalie, en Belgique, en Espagne, en Sardaigne, en Grèce.

On grille le minerai pour le convertir en oxyde, on le broie et on le chauffe avec du charbon dans des moufles en terre; l'oxyde de zinc cédant son oxygène au charbon, le métal se volatilise et se rend dans des récipients où il se condense. Le zinc commercial renferme toujours des substances étrangères, du fer, du plomb, de l'arsenic, etc. On le débarrasse de ce dernier en mélangeant 4 parties de poudre de zinc avec 1 partie d'azotate de potassium, l'introduisant dans un creuset, recouvrant le tout d'une couche de salpêtre et chauffant au rouge. L'arsenic passe à l'état d'arséniate de potassium, et le zinc fondu se réunit en un culot. On ne peut l'obtenir tout à fait pur qu'en réduisant, par le charbon, de l'oxyde préparé avec du sulfate de zinc pur.

Ce métal est blanc bleuâtre, d'une texture cristalline, présentant, après fusion, une densité de 6,862. Son poids atomique est 65, son symbole Zn.

Il est mou et graisse la lime. A la température ordinaire, il est difficile à laminer, mais devient malléable entre 130 et 150°. Aussi, pendant longtemps, n'a-t-on pas su le laminer. A 200-255°, il est tellement cassant, qu'on peut le pulvériser dans un mortier. Il fond vers 550° et distille à 1040°. Au contact de l'air humide ou abandonné sous l'eau, il se recouvre d'une couche d'oxyde et de carbonate hydraté, tous les deux insolubles : la première couche ainsi formée protège le métal contre une oxydation plus avancée. Chauffé au rouge blanc, le zinc brûle avec une belle flamme blanche; le produit de la combustion est l'oxyde ZnO.

Le chlore, le brome, l'iode, le phosphore se com-

binent directement avec le zinc; il se dissout dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus avec dégagement d'hydrogène.

Le zinc est très employé. On en fabrique des vases destinés à contenir de l'eau; laminé en feuilles légères et minces, il sert principalement à couvrir les toits des habitations. On doit éviter de fixer les feuilles de zinc avec des clous en fer ou des soudures métalliques : les métaux étrangers formeraient avec le zinc un élément de pile, dans lequel le zinc, plus électro-positif, serait rapidement oxydé par l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau.

En outre, comme il est le plus dilatable de tous les métaux, on doit agrafer les feuilles de zinc les unes aux autres en leur laissant assez de jeu pour ne pas gêner les mouvements d'expansion et de contraction qu'amènent les alternatives de température.

Le zinc, étant peu altérable à l'air et à l'humidité, sert à protéger le fer contre l'oxydation; le *fer zingué* est appelé improprement *fer galvanisé*. Le fer est mieux préservé de l'oxydation par le zingage que par l'étamage; quand même quelques points de sa surface sont à découvert, il ne s'oxyde pas : le zinc seul est altéré, parce qu'il est plus électro-positif que le fer.

Pour zinguer le fer, il suffit de le plonger dans un bain de zinc fondu. On emploie beaucoup les objets en fer zingués : tels sont les fils de télégraphe, les tuyaux de poêle et de cheminée, les gouttières, les conduites d'eau, etc. Cette industrie importante a été créée en 1836 par M. Sorel.

Les vases en zinc ou en tôle zinguée sont impropres à la conservation des aliments et des boissons. L'eau, le vin, le lait, les huiles se chargent rapidement de sels de zinc vénéneux. Un grand nombre d'empoisonne-

ments ont été occasionnés par l'ingestion d'aliments conservés dans des vases en zinc.

377. **Oxyde de zinc** ZnO. — L'oxyde de zinc produit par la combustion est en flocons blancs, légers, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *nihil album*, *lana philosophica*. Obtenu par la calcination du carbonate de zinc, il est lourd et pulvérulent. On en fabrique aujourd'hui de grandes quantités par la combustion du zinc dans un courant d'air : il est employé pour la peinture sous le nom de *blanc de zinc*, à la place de la céruse (carbonate de plomb), sur laquelle il présente l'avantage de ne pas noircir par l'hydrogène sulfuré, et de ne pas être vénéneux.

L'oxyde de zinc est blanc, infusible, sans saveur, insoluble dans l'eau. Il n'attire pas l'acide carbonique de l'air et ne s'unit pas à l'eau quand il a été fortement calciné. L'addition de potasse à un sel de zinc soluble donne un précipité d'*hydrate* ZnO^2H^2, qui absorbe facilement le gaz carbonique. L'oxyde et l'hydrate de zinc sont des bases puissantes qui neutralisent les acides en donnant des sels isomorphes avec ceux du magnésium. Ils sont en outre solubles dans la potasse et dans la soude; un excès d'alcali ajouté à un sel de zinc redissout le précipité formé au début de la réaction.

L'oxyde de zinc est prescrit comme antispasmodique; à la dose de 10 à 12 grammes par jour, il a été vanté contre l'épilepsie.

L'industrie du blanc de zinc, créée par Leclaire, en fournit annuellement plus de 6 millions de kilogrammes.

378. **Chlorure de zinc** $ZnCl^2$. — On dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique, et l'on évapore la solution *de manière* à chasser tout l'acide chlorhydrique. On

chauffe le résidu jusqu'à fusion du chlorure de zinc (environ 250°), et on le coule sur des plaques de faïence où il se prend en masses blanches, déliquescentes. Par évaporation dans le vide de sa solution aqueuse, il cristallise en octaèdres, renfermant une molécule d'eau $ZnCl^2 + H^2O$.

Le chlorure de zinc fondu est employé pour cautériser les plaies cancéreuses.

En délayant de l'oxyde de zinc dans une solution de chlorure de zinc marquant 58° Baumé et additionnée d'un peu de carbonate de sodium, on obtient une pâte pour peinture blanche, qu'on applique sans huile siccative et qui sèche rapidement (Sorel).

Sans carbonate de sodium, la pâte durcit très vite ; elle constitue alors une sorte de ciment qui devient très dur et sert au moulage d'objets d'ornement.

379. **Sulfate de zinc** $SO^4Zn + 7H^2O$. — Il se produit dans la préparation de l'hydrogène par l'action du zinc sur l'acide sulfurique. Les ateliers de dorure et de galvanoplastie où l'on se sert de piles de Bunsen en fournissent de grandes quantités au commerce. A Goslar, dans le Hanovre, où l'on exploite un minerai de plomb renfermant du sulfure de zinc et de fer, on obtient par grillage et lavage du minerai une solution de sulfate de zinc et de fer. Cette solution étant évaporée à siccité, on introduit le résidu dans des cornues en grès, où il est calciné. Le sulfate de fer se détruit en acide sulfurique fumant qui distille et en oxyde ferrique insoluble qui reste dans la cornue avec le sulfate de zinc non décomposé. Il suffit de reprendre celui-ci par l'eau bouillante, de filtrer et de concentrer la liqueur.

Le sulfate de zinc, appelé aussi *couperose blanche*, *vitriol blanc*, est en cristaux transparents, efflorescents, renfermant 7 molécules d'eau comme ceux du sulfate

de magnésium, avec lesquels ils sont isomorphes. Sa saveur est âcre et styptique. Il se dissout dans deux fois son poids d'eau à 0° et dans son poids d'eau bouillante.

Il ne se décompose qu'au rouge en oxyde de zinc, acide sulfureux et oxygène.

Il est employé dans l'industrie des indiennes. En médecine, on s'en sert comme astringent, en injections et en collyres : on le prescrit aussi quelquefois comme vomitif.

380. Caractères des sels de zinc. — Les sels de zinc sont incolores, d'une saveur désagréable. La potasse, la soude et l'ammoniaque y donnent un précipité blanc d'hydrate de zinc qui se redissout dans un excès d'alcali.

Les carbonates alcalins y donnent un précipité blanc de carbonate de zinc, insoluble dans un excès de réactif, mais soluble dans l'ammoniaque.

Le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins précipitent du sulfure de zinc blanc, insoluble dans l'eau. C'est le seul sulfure insoluble qui ne soit pas coloré. L'hydrogène sulfuré ne précipite que partiellement les sels de zinc et seulement dans les solutions neutres.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc de ferrocyanure de zinc.

381. Relations du zinc. — Par ses propriétés, son aspect, son point de fusion, la forme cristalline de ses sels isomorphes avec ceux du magnésium, il se rapproche de ce métal. Il en diffère, entre autres caractères, par la facile réductibilité de son oxyde au moyen du charbon et par l'insolubilité de son sulfure.

Le magnésium et le zinc forment un groupe naturel dans la famille des métaux diatomiques.

CHAPITRE XVIII

CUIVRE. — MERCURE

Cuivre. — Alliages de cuivre. — Oxydes. — Chlorures, sulfures, sulfate, arsénite, carbonates de cuivre. — Caractères des sels de cuivre. — Action des sels de cuivre sur l'organisme.
Mercure. — Relations du mercure avec les autres métaux. — Combinaisons mercureuses, oxyde, azotate, chlorure, iodure mercureux. — Caractères des sels mercureux. — Combinaisons mercuriques : oxyde, sulfure, azotate, sulfate, chlorure, iodure mercurique. — Caractères des sels mercuriques. — Action du mercure sur l'organisme.

CUIVRE

382. Le cuivre est connu dès la plus haute antiquité : son usage a précédé de plusieurs siècles celui du fer. Il se trouve à l'état natif ou à l'état d'oxyde et de carbonate d'une exploitation facile; le minerai le plus abondant est la pyrite cuivreuse ou sulfure double de cuivre et de fer. Divers procédés sont usités pour son extraction ; nous nous contenterons de citer le *procédé anglais*.

La pyrite cuivreuse, accompagnée de sa gangue siliceuse ou calcaire, est soumise au grillage; le sulfure de fer, plus oxydable, se transforme en grande partie en oxyde ferrique et gaz sulfureux. Après le grillage, le minerai additionné de silice si sa gangue est calcaire, ou de calcaire si elle est siliceuse, est mélangé

avec de la houille et chauffé dans un four à réverbère. La silice et le calcaire donnent un silicate de calcium facilement fusible, dans lequel le fer vient se concentrer à l'état de silicate; en effet, l'oxyde ferrique est réduit par le charbon à l'état de protoxyde qui s'unit à la silice. La scorie est alors formée de silicate double de calcium et de fer fusible, au-dessous duquel se réunit le sulfure de cuivre, débarrassé de la plus grande partie du fer. Ainsi purifié, le sulfure de cuivre renferme 23 pour 100 de métal; il porte le nom de *matte bronzée*.

Par grillage et fusion à l'air, la matte bronzée perd presque tout son soufre, qui s'oxyde, et le produit de ce grillage, appelé *matte blanche*, renferme alors 78 pour 100 de cuivre.

La matte blanche est ensuite additionnée de minerais de cuivre exempts de sulfure (oxyde et carbonate), grillée et fondue de nouveau; l'oxygène de ces minerais oxyde presque tout ce qui reste de soufre; on obtient le *cuivre brut*. Pour le raffiner et lui enlever un peu de soufre et quelques métaux étrangers, on le chauffe dans un four à réverbère, de manière à oxyder une portion du métal. Cette portion oxydée réagit sur ce qui reste de sulfure et sur les métaux étrangers, qu'elle oxyde, et on a alors le *cuivre rosette*, mélangé d'oxyde cuivreux. On le débarrasse de ce dernier en le fondant sous une couche de charbon et brassant le bain avec une perche de bois vert, qui dégage pendant sa combustion des gaz carbonés au contact desquels les dernières traces d'oxyde cuivreux se réduisent.

Dans les laboratoires, on se procure du cuivre chimiquement pur, en précipitant le sulfate de cuivre par des lames de fer bien décapées.

Le cuivre a une couleur rouge, une odeur et une

saveur sensibles et désagréables; son poids atomique est de 63,5; on le représente par le symbole Cu. Il est très malléable et très ductile, tenace à un degré moindre que le fer : un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous une charge de 140 kilogrammes. Après fusion, sa densité est de 8,85. Il fond vers 1150° et cristallise ensuite par fusion. L'air sec ne l'altère pas à froid : en présence de l'humidité et de l'acide carbonique, il se recouvre d'une couche superficielle de carbonate de cuivre, appelé souvent *vert-de-gris*, et qui ne doit pas être confondu avec l'acétate basique de cuivre désigné sous le nom de *vert-de-gris*.

Le cuivre chauffé au contact de l'air brûle facilement en se transformant en protoxyde ou en bioxyde, suivant que l'oxygène est en quantité insuffisante ou en excès.

L'acide sulfurique attaque le cuivre à chaud en donnant du sulfate de cuivre et du gaz sulfureux (§ 97).

L'acide azotique le dissout avec formation d'azotate de cuivre et dégagement de bioxyde d'azote AzO (§ 150).

L'acide chlorhydrique l'attaque difficilement, même à chaud.

Sous l'influence des acides faibles, le cuivre donne les sels correspondants : c'est ainsi qu'on prépare le sulfate ou l'acétate de cuivre en humectant des lames de ce métal avec de l'acide sulfurique étendu ou du vinaigre. Les acides gras amènent assez rapidement cette transformation du cuivre en sels.

Au contact de l'ammoniaque, le cuivre s'oxyde rapidement; l'oxyde formé se dissout dans l'ammoniaque avec une belle couleur bleue.

383. Les usages du cuivre sont connus; il sert à fabriquer des vases de cuisine, des bassins d'évaporation,

des appareils distillatoires, etc. Il entre dans un grand nombre d'alliages de la plus haute importance.

On protège les vases de cuivre contre l'oxydation, en recouvrant leur surface extérieure d'une couche mince d'étain.

Pour opérer l'*étamage*, on commence par décaper le métal en le chauffant et le saupoudrant de chlorhydrate d'ammoniaque, qui transforme l'oxyde de cuivre en chlorure volatil; puis, sur la surface chaude et brillante, on étend de l'étain fondu au moyen d'un tampon d'étoupe.

Les *alliages de cuivre* sont nombreux. Les plus usités sont le *laiton* ou *cuivre jaune*, le *bronze* et le *maillechort*.

Le *laiton* est un alliage de cuivre et de zinc qui peut remplacer le cuivre dans presque tous ses emplois; aussi malléable, aussi ductile que le cuivre pur, il est plus fusible, moins altérable et se prête mieux au travail. Les proportions de zinc dans le laiton varient de 30 à 34 pour 100, suivant l'emploi auquel on destine le laiton : quand il doit être tourné, on y ajoute un peu de plomb et d'étain. Le laiton a une foule d'usages; on en fait des fils, des roues de montres, des ustensiles de ménage, des garnitures d'armes, des ornements, des boutons de portes, de serrures, etc. Le *similor*, le *chrysocale* sont des laitons renfermant de 83 à 90 de cuivre pour 100 avec lesquels on fabrique les faux bijoux. Le *bronze* est un alliage de cuivre et d'étain en proportions variables (80 à 90 de cuivre pour 100) qui, à l'inverse de l'acier, devient malléable par la trempe. On en fait des canons, des cloches, des cymbales, des statues, des médailles, etc.

Le *maillechort* ou *argentan* est un alliage de cuivre, de zinc et de nickel, d'une couleur blanche, peu alté-

rable et avec lequel on fabrique des objets de sellerie, des instruments de physique et la monture de divers instruments de chirurgie.

384. Le cuivre, comme les métaux diatomiques jusqu'à présent étudiés, fournit un chlorure $CuCl^2$, un oxyde CuO ; mais, en outre, son atome possède la propriété de se doubler, de manière à former un groupement Cu^2 également diatomique. A ce groupement correspondent des composés dits *cuivreux* ou de *cuprosum* : tels sont le chlorure cuivreux $(Cu^2)''Cl^2$, l'oxyde cuivreux $(Cu^2)''O$. Aux sels qui renferment l'atome Cu diatomique on donne le nom de sels *cuivriques* ou de *cupricum*.

Les composés cuivreux sont peu stables et se transforment facilement en composés cuivriques.

385. **Oxydes de cuivre.** — Oxyde cuivreux [*protoxyde de cuivre*] $(Cu^2)''O$. — Appelé aussi *oxyde rouge de cuivre*, il existe à l'état natif, cristallisé en octaèdres rouges et transparents. On le prépare en calcinant fortement un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre, 28 parties de carbonate de sodium et 25 parties de limaille de cuivre.

Dans cette réaction, il se forme du sulfate de sodium, de l'acide carbonique et de l'oxyde cuivrique CuO que l'excès de cuivre convertit en oxyde cuivreux Cu^2O :

SO^4Cu	+	CO^3Na^2	=	SO^4Na^2	+	CO^2	+	CuO
Sulfate de cuivre.		Carbonate de sodium.		Sulfate de sodium.		Gaz carbonique.		Oxyde cuivrique.

CuO	+	Cu	=	Cu^2O
Oxyde cuivrique.		Cuivre.		Oxyde cuivreux.

On obtient aussi de l'oxyde cuivreux cristallisé en octaèdres en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec

de la glucose, qui s'oxyde aux dépens du sel cuivrique et le transforme en oxyde cuivreux. C'est sur cette réaction qu'est basée la recherche de la glucose dans les urines des diabétiques.

Chauffé au contact de l'air, l'oxyde cuivreux absorbe de l'oxygène et se transforme en oxyde cuivrique :

$$\underset{\text{Oxyde cuivreux.}}{Cu^2O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Oxyde cuivrique.}}{2CuO}$$

Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure cuivreux $(Cu^2)Cl^2$, mais avec les autres acides il ne fournit pas de sels correspondants. Ainsi, avec l'acide sulfurique, il donne du sulfate cuivrique et du cuivre métallique :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Oxyde cuivreux.}}{Cu^2O} = \underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{SO^4Cu} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Cuivre.}}{Cu}$$

On voit que les combinaisons cuivreuses sont peu stables et n'ont pas grande importance.

L'oxyde rouge de cuivre, fondu avec le verre, le colore en un beau rouge pourpre, en formant un silicate cuivreux; c'est pour cet usage qu'on le prépare dans les arts.

Comme il s'oxyde à l'air avec une grande facilité, on doit toujours l'additionner d'un peu d'étain ou de fer qui ramène l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux et qui donnent eux-mêmes des silicates incolores.

386. Oxyde cuivrique (*bioxyde de cuivre*) CuO. — Par la calcination du cuivre au rouge dans un courant d'air, on obtient l'oxyde de cuivre CuO sous forme d'une poudre noire et dense. Il se précipite un hydrate de cuivre CuO^2H^2, de couleur bleue, par l'addition de

la potasse à la solution d'un sel de cuivre : cet hydrate perd facilement son eau d'hydratation ; mis en suspension dans l'eau en ébullition, il se convertit en oxyde cuivrique anhydre.

L'oxyde de cuivre se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur d'un bleu intense, dans laquelle la cellulose est soluble.

Il est facilement réduit au rouge sombre par le charbon et l'hydrogène, qu'il convertit en acide carbonique et en eau : de là son emploi pour l'analyse des matières organiques.

C'est une base puissante qui fait la double décomposition avec les acides en donnant les sels cuivriques ou sels de cuivre ordinaire.

387. **Sulfure de cuivre.** — Le *sulfure cuivreux* $(Cu^2)''S$ est très répandu dans la nature, surtout associé au sulfure de fer et constituant le minerai appelé *pyrite cuivreuse*, *cuivre panaché ;* c'est le minerai le plus employé pour l'extraction du métal.

Le *sulfure cuivrique* CuS prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions des sels de cuivre. C'est un précipité noir, très altérable ; abandonné à l'état humide, au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène et se convertit en sulfate.

388. **Chlorures de cuivre.** — Le *chlorure cuivreux* $(Cu^2)''Cl^2$ se produit par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur la tournure de cuivre, en présence d'un peu d'acide azotique. Il se forme d'abord du chlorure cuivrique $CuCl^2$, qui, par l'ébullition de sa solution chlorhydrique au contact d'un excès de cuivre, donne du chlorure cuivreux. Celui-ci est soluble dans l'acide chlorhydrique, mais cette solution étendue d'eau laisse déposer le chlorure cuivreux sous forme d'une poudre blanche cristalline.

Le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique absorbe l'oxyde de carbone; il est employé, à cet effet, dans l'analyse des mélanges gazeux.

Il se dissout dans l'ammoniaque; la solution est incolore, mais bleuit rapidement à l'air; elle possède la propriété d'absorber le gaz acétylène C^2H^2.

Le *chlorure cuivrique* $CuCl^2 + 2H^2O$ s'obtient par la dissolution de l'oxyde CuO dans l'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'eau avec une couleur verte et cristallise en prismes rhomboïdaux d'un vert bleuâtre, renfermant 2 molécules d'eau.

Sous le nom de *vert de Brunswick*, on emploie une combinaison de chlorure et d'oxyde cuivriques (oxychlorure), que l'on prépare en abandonnant à l'air des feuilles de cuivre mouillées avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

388 *bis*. **Sulfate de cuivre** $SO^4Cu + 5H^2O$. — Ce sel se produit en grande quantité dans l'affinage des matières d'or et d'argent (voyez Or), et par le grillage à l'air des pyrites cuivreuses. On en obtient aussi en mouillant des lames de cuivre hors d'usage, les saupoudrant de fleur de soufre et les chauffant au rouge : il se forme du sulfure de cuivre, qui, abandonné au contact de l'air, se convertit en sulfate que l'on reprend par l'eau.

Le sulfate de cuivre (*vitriol bleu*, *couperose bleue*) cristallise en parallélépipèdes obliques, bleus, d'une saveur styptique et désagréable. Il renferme 5 molécules d'eau qu'il perd entièrement à 250°, en devenant blanc et pulvérulent; au contact de l'eau, le sel anhydre s'hydrate de nouveau et reprend sa couleur bleue. Chauffé au rouge blanc, il se détruit en oxygène, acide sulfureux et oxyde de cuivre.

Il est soluble dans 4 parties d'eau froide et 2 parties

d'eau bouillante. Sa solution, par l'addition d'ammoniaque, donne une liqueur appelée *eau céleste*, d'un beau bleu foncé et qui renferme du sulfate de cuivre ammoniacal.

Il est très employé dans la teinture sur laine et sur soie pour produire des noirs, des violets et des lilas : il sert en agriculture pour chauler les blés de semence et les préserver de l'action des parasites qui pourraient se développer sur le grain, au sein de la terre.

En médecine, on l'administre contre le croup comme émétique, à la dose de 5 à 20 centigrammes; à l'extérieur, il est caustique et sert à cautériser les ulcères, les aphtes, les chancres atoniques.

Le *sulfate de cuivre ammoniacal*, qui entre dans la composition de quelques collyres, a été aussi vanté contre l'épilepsie; on le prépare en précipitant par l'alcool une solution de sulfate de cuivre dans l'ammoniaque.

389. **Arsénite de cuivre** ($AsO^2)^2Cu,CuO$ (*vert de Scheele*). — C'est un arsénite basique d'un vert clair, qui se précipite par l'addition d'une solution d'arsénite de potassium à une solution bouillante de sulfate de cuivre. Le *vert de Schweinfurth* est une combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre.

390. **Carbonates de cuivre.** — Le carbonate neutre CO^3Cu n'est pas connu; par l'addition d'un carbonate alcalin à une solution de sulfate de cuivre, il se dégage de l'acide carbonique et il se sépare un précipité volumineux, bleuâtre, se contractant et verdissant par des lavages à l'eau chaude, et formé par un carbonate basique CO^3Cu,CuO,H^2O. Ce carbonate est employé en peinture sous le nom de *vert minéral*. Il se trouve dans la nature en masses compactes et dures, constituant la *malachite*, dont on fait des objets d'ornement, des vases, des bijoux, des pendules, etc.

Il existe un autre carbonate naturel de cuivre, de la formule $(CO^3Cu)^2,CuO,H^2O$: c'est l'*azurite* ou *bleu de montagne*, dont on se servait autrefois sous le nom de *cendres bleues*, dans la fabrication des papiers peints, mais qui est aujourd'hui remplacé par l'outremer artificiel. M. Debray a reproduit l'azurite en laissant en contact, dans des matras fermés, une dissolution d'azotate de cuivre avec des morceaux de craie.

391. CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE. — Les *sels cuivreux*, appelés aussi *sels de cuivre au minimum*, dans lesquels existe le groupement diatomique Cu^2, ne comprennent que le chlorure, le bromure, l'iodure, le sulfure et le séléniure. Ils sont très instables; la potasse en précipite de l'hydrate cuivreux jaune $(Cu^2)''O^2H^2$, que l'ammoniaque dissout en donnant une solution incolore, bleuissant rapidement à l'air.

Les *sels cuivriques*, dits *sels au maximum*, sont les sels de cuivre ordinaires, renfermant l'atome de cuivre Cu diatomique; leurs formules générales sont semblables à celles des métaux diatomiques précédemment étudiés.

Ils sont tous colorés en bleu ou en vert; les sels neutres solubles dans l'eau ont une réaction acide au papier de tournesol.

La potasse y donne un précipité bleu clair d'hydrate de cuivre CuO^2H^2, insoluble dans l'eau et noircissant par l'ébullition. Cet hydrate se dissout dans l'ammoniaque avec une belle couleur bleu foncé.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque précipitent les sels de cuivre en noir (sulfure cuivrique) insoluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Le ferrocyanure de potassium y forme un précipité marron de ferrocyanure cuivrique; dans les solutions

très étendues, il donne une couleur jaune brun. Cette réaction est très sensible.

Une lame de fer plongée dans la solution acidulée d'un sel de cuivre se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique; cette réaction est constante et sensible.

La présence de certaines matières organiques modifie quelques-uns des caractères précédents : ainsi, en présence de l'acide tartrique, la potasse ne précipite pas le sulfate de cuivre, mais il n'en est pas moins précipité par le ferrocyanure de potassium et coloré en bleu foncé par l'ammoniaque.

392. ACTION DES SELS DE CUIVRE SUR L'ORGANISME. — Les sels de cuivre sont émétiques; ils amènent facilement le vomissement. Pendant longtemps on les a regardés comme très vénéneux et pouvant amener la mort, même à faibles doses; mais cette opinion avait été établie sur des faits insuffisamment observés. M. Galippe en effet a fait voir qu'on peut faire absorber pendant plusieurs mois 50 centigrammes à 1 gramme de sels de cuivre par jour à des chiens sans que leur santé soit altérée; il a constaté de plus qu'on peut sans inconvénient notable consommer des aliments cuits dans des vases de cuivre. Il est douteux qu'à doses plus élevées les sels de cuivre puissent amener la mort, parce qu'ils provoquent le vomissement et sont rejetés par l'estomac. Quant aux coliques qu'on avait signalées chez les ouvriers qui travaillent le cuivre, M. A. Gautier les attribue au plomb des étamages et des alliages de cuivre maniés par les ouvriers.

MERCURE

393. Le mercure se trouve à l'état de sulfure ou *cinabre*, exploité en Europe à Idria, près de Trieste,

à Almaden, en Espagne, et en Californie, à New-Almaden. Le traitement du minerai est très simple : il consiste en une distillation dans un courant d'air; le soufre s'oxyde et se dégage à l'état de gaz sulfureux, tandis que le mercure est recueilli dans des chambres de condensation. La production annuelle du mercure est de trois millions cinq cent mille kilogrammes, sur lesquels la Californie en fournit à elle seule deux millions.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire; il est opaque et doué d'un grand éclat. Il se solidifie à — 40°, en cristallisant en octaèdres; solide, il présente la malléabilité du plomb. Sa densité est de 13,59. Il bout à 360°, mais émet des vapeurs à toutes les températures : on constate ce fait en maintenant au-dessus de la surface du mercure une lame d'or qui blanchit par la formation d'une mince couche d'amalgame, mais ce réactif n'est pas assez sensible pour constater la formation de vapeur mercurielle à de basses températures. M. Merget emploie comme réactif une feuille de papier imprégnée d'azotate d'argent ou d'azotate de palladium, que le mercure décompose en mettant en liberté de l'argent ou du palladium, qui colore le papier en noir. On peut ainsi démontrer que le mercure émet des vapeurs même quand il est solide.

Le mercure ne s'altère pas à la température ordinaire; chauffé à 350° dans l'air ou l'oxygène, il se recouvre d'une pellicule rouge d'oxyde mercurique. Le soufre, le chlore, le brome, l'iode s'y combinent à froid. L'acide azotique l'attaque facilement : il en est de même de l'acide bromhydrique, de l'acide iodhydrique, de l'acide sulfurique concentré à chaud, qui donne en même temps du gaz sulfureux. L'acide chlorhydrique est sans action.

Agité longtemps à l'air, le mercure se divise et donne une poudre grise sans éclat, autrefois usitée en médecine. Trituré avec de la graisse, il se divise, s'éteint, comme on dit vulgairement, en colorant la masse en gris. Le mélange de parties égales de graisse et de mercure constitue la *pommade mercurielle* ou *onguent napolitain*.

Le mercure métallique sert à l'extraction de l'argent et de l'or par amalgamation : c'est là son principal emploi. Il entre dans la confection des baromètres, des thermomètres : il est la matière première des sels de mercure.

Ses alliages sont appelés *amalgames*. L'amalgame de sodium, employé dans les laboratoires, est cristallisé; on le prépare en ajoutant peu à peu de petits morceaux de sodium à du mercure légèrement chauffé (1 à 5 parties de sodium pour 100 de mercure).

L'amalgame d'étain constitue l'alliage usité pour l'étamage des glaces. On étend une feuille d'étain mince sur un plan horizontal, on la recouvre de mercure, puis on applique la glace de manière qu'il ne reste entre les deux surfaces aucune trace d'air ou d'humidité : l'amalgame s'attache au verre et lui donne la propriété de réfléchir les objets.

394. Le poids atomique du mercure déduit de ses combinaisons volatiles et de sa chaleur spécifique est égal à 200, et l'atome est représenté par le symbole Hg (du nom latin *hydrargyrum*). Le poids moléculaire déduit de la densité de vapeur du mercure est également 200, d'où il suit que la molécule du mercure ne renferme qu'un seul atome.

395. Relations du mercure. — Le mercure et le cuivre forment un groupe naturel dans les métaux diatomiques; ils sont liés par les plus étroites analo-

gies. En effet, le mercure, comme le cuivre, donne deux séries de combinaisons. Dans les unes, deux atomes Hg se soudent et donnent un groupement diatomique $(Hg^2)''$; tel il est dans le chlorure mercureux ou calomel $(Hg^2)''Cl^2$. Ces combinaisons, qui correspondent aux sels cuivreux, sont dites combinaisons de *mercurosum*, *mercureuses* ou *au minimum*.

Dans les autres, l'atome Hg est comparable aux autres métaux diatomiques; comme eux, il est diatomique, fixe deux atomes de chlore ou se substitue à deux atomes d'hydrogène des acides; tel il est dans le chlorure mercurique $HgCl^2$, l'azotate mercurique $(AzO^3)^2Hg$. Ces combinaisons sont dites de *mercuricum*, *mercuriques* ou *au maximum*.

Les sels mercureux ont plus de stabilité et plus d'importance que les sels cuivreux. Nous étudierons séparément les dérivés mercureux et les dérivés mercuriques, car, en considérant leurs réactions caractéristiques, ils semblent appartenir à deux métaux différents, le mercurosum Hg^2 et le mercuricum Hg. Néanmoins les sels mercureux et mercuriques, sous l'influence de divers réactifs, se transforment plus ou moins facilement les uns dans les autres.

Combinaisons mercureuses.

396. **Oxyde mercureux** $(Hg^2)''O$. — Poudre noire qui se produit par la digestion du chlorure mercureux avec la potasse ou la soude; il est peu stable, et, par l'action de la lumière ou d'une température de 100°, il se dédouble en mercure et oxyde mercurique HgO. C'est cependant une combinaison définie, car, traité par l'acide chlorhydrique, il se convertit en chlorure mercureux (calomel) :

$$\underset{\text{Oxyde mercureux.}}{(Hg^2)''O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorure mercureux.}}{(Hg^2)''Cl^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Autrefois on employait en médecine sous le nom d'*eau phagédénique noire* une eau tenant en suspension de l'oxyde mercureux. On la préparait en agitant du calomel avec de l'eau de chaux.

397. **Azotate mercureux** $(AzO^3)^2(Hg^2)'' + H^2O$. — On fait dissoudre à froid deux parties de mercure dans une partie d'acide azotique. Au bout de vingt-quatre heures, le métal en excès est recouvert d'une couche de cristaux prismatiques, transparents, incolores, d'azotate mercureux.

Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se décompose en peroxyde d'azote et oxyde mercurique ou oxyde rouge de mercure :

$$\underset{\text{Azotate mercureux.}}{(AzO^3)^2(Hg^2)''} = \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4} + \underset{\text{Oxyde mercurique.}}{2HgO}$$

398. **Chlorure mercureux** (*calomel, calomelas, sous-chlorure de mercure, protochlorure de mercure, précipité blanc*) Hg^2Cl^2. — Le chlorure mercureux se produit sous forme d'un précipité blanc et dense par l'addition d'une solution de chlorure de sodium à une solution d'azotate mercureux.

On le prépare d'ordinaire par voie sèche, en chauffant au bain de sable, dans de grands matras en verre, à fond plat, un mélange de sulfate mercureux [1] et de chlorure de sodium :

1. On obtient le sulfate mercureux en triturant le sulfate mercurique avec du mercure :

$$\underset{\text{Sulfate mercurique.}}{SO^4Hg} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg} = \underset{\text{Sulfate mercureux.}}{SO^4Hg^2}$$

$SO^4(Hg^2)''$	+	$2NaCl$	=	SO^4Na^2	+	$(Hg^2)''Cl^2$
Sulfate mercureux.		Chlorure de sodium.		Sulfate de sodium.		Chlorure mercureux.

On pulvérise le calomel sublimé, puis on le lave avec soin pour lui enlever de petites quantités de chlorure mercurique, provenant de ce que le sulfate mercureux est mélangé d'un peu de sulfate mercurique. On continue les lavages jusqu'à ce que les eaux ne donnent plus les réactions des sels mercuriques.

Pour avoir le calomel dans un plus grand état de division, on le soumet à la distillation, en recevant sa vapeur dans de grands récipients froids où elle passe subitement à l'état solide, sans s'agglomérer, et se condense alors en une poudre impalpable. C'est le chlorure mercureux ainsi divisé qui porte le nom de *calomel à la vapeur*.

Le chlorure mercureux préparé par sublimation est en masses cristallines, compactes, fibreuses, formées de prismes à base carrée, terminés par un pointement octaédrique. Le calomel à la vapeur est une poudre blanche.

Il se sublime sans fondre entre 420 et 450°.

Le chlorure mercureux est complètement insoluble dans l'eau. La lumière le jaunit par suite d'une décomposition partielle; aussi est-il bon de le conserver dans des vases opaques.

Il se dédouble en mercure et en chlorure mercurique sous l'influence de l'acide chlorhydrique et des chlorures alcalins; cette transformation est plus rapide en présence des matières organiques. Quand on administre du calomel, on doit éviter de l'associer aux chlorures alcalins. Avec l'acide cyanhydrique ou les cyanures alcalins, il donne du cyanure mercurique,

poison violent: aussi ne faut-il jamais le prescrire dans des loochs où il se trouverait associé à l'essence d'amandes amères, qui renferme de l'acide cyanhydrique.

Arrosé d'ammoniaque, de potasse ou de soude, il se colore en noir, en se transformant en oxyde mercureux.

Le calomel est très usité comme purgatif et comme vermifuge à la dose de 1 décigramme à 1 gramme. On le prescrit avec avantage dans la dysenterie des pays chauds. Il agit comme altérant, à doses fractionnées de 1 à 5 centigrammes; sous son influence, le sang devient plus limpide et donne un caillot mou. C'est pourquoi on l'a employé contre un grand nombre de phlegmasies, méningite, péritonite puerpérale, etc., etc. A l'extérieur, sous forme de pommade ou pulvérulent, il est usité dans le traitement de diverses maladies de la peau et de manifestations d'origine syphilitique. Souvent, pour l'usage externe, on lui préfère le chlorure mercureux obtenu par précipitation et désigné sous le nom de *précipité blanc*.

399. **Iodure mercureux** Hg^2I^2. — On mélange le mercure et l'iode dans les rapports des poids atomiques, et l'on triture avec un peu d'alcool destiné à modérer la violence de la réaction jusqu'à ce que le mercure ait disparu et que le tout soit converti en une pâte verte. Celle-ci est broyée sur un porphyre et lavée avec de l'alcool bouillant pour enlever une petite quantité d'iodure mercurique formé en même temps.

L'iodure mercureux est une poudre d'un vert jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Traité par une solution d'iodure de potassium, il se dédouble en mercure et en iodure mercurique qui se dissout dans l'iodure de potassium. Les chlorures alcalins donnent lieu à la même décomposition.

Ce sel se prescrit dans les affections scrofuleuses et syphilitiques, à la dose de 1 à 5 centigrammes par jour environ. Il amène rapidement la salivation mercurielle.

400. CARACTÈRES DES SELS MERCUREUX. — Ils sont précipités en noir par l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque en sépare de l'oxyde mercureux noir. Avec l'acide chlorhydrique, les sels mercureux solubles donnent un précipité blanc de calomel, qui noircit par l'addition de l'ammoniaque, ce qui le distingue du précipité blanc formé par l'acide chlorhydrique dans les sels d'argent.

Comme les sels mercuriques, les sels mercureux sont précipités par une lame de cuivre; celle-ci se recouvre d'un dépôt brun de mercure qui devient blanc et brillant par le frottement.

Combinaisons mercuriques.

401. **Oxyde mercurique** (*oxyde rouge de mercure*) HgO. — Il se forme par l'oxydation du mercure chauffé à l'air, à une température voisine de son point d'ébullition; de là le nom de *précipité per se* que lui donnaient les anciens chimistes.

On le prépare par la décomposition de l'azotate mercureux soumis à l'action de la chaleur (§ 394). Il est pulvérulent, rouge brique, cristallin. Par l'addition d'une solution de potasse à une solution de chlorure mercurique, il se précipite de l'oxyde mercurique également anhydre, mais d'une couleur jaune.

Quelle que soit son origine, il est décomposé à 400 en oxygène et en mercure. C'est cette propriété de l'oxyde de mercure, de prendre naissance à 350° par l'oxydation du mercure et de se détruire à 400°, que

Lavoisier a mise à profit pour l'analyse de l'air atmosphérique.

L'oxyde mercurique est employé comme escharotique et stimulant, pour amener la cicatrisation des ulcères syphilitiques et combattre les ophthalmies chroniques entretenues par l'ulcération du bord libre des paupières. Il est la base d'un grand nombre de pommades antiophthalmiques, pommades de Lyon, de Desault, de Régent, etc.

402. **Sulfure mercurique** HgS. — Le sulfure mercurique ou cinabre est le principal minerai de mercure. Il est en masses compactes, d'un rouge brun, donnant une poudre écarlate. On le produit par voie sèche en soumettant à la sublimation un mélange de soufre et de mercure. Il se volatilise sans fondre. Chauffé au contact de l'air, il se détruit avec production de mercure et de gaz sulfureux.

L'acide azotique est sans action sur le sulfure mercurique, même à l'ébullition.

En triturant du soufre avec du mercure, on obtient un sulfure noir, appelé autrefois *æthiops minéral*, et qui se forme aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins sur les sels mercuriques. Ce sulfure noir se transforme en cinabre par la sublimation.

Si on le fait digérer avec un sulfure alcalin, il prend une belle couleur rouge et constitue alors le *vermillon*, qu'on prépare de la manière suivante : on broie 100 parties de mercure avec 38 parties de soufre pendant quelques heures, on ajoute 25 parties de potasse et 150 parties d'eau, en triturant d'abord d'une manière continue, puis de temps en temps à une température de 45°. Après huit heures, le produit commence à rougir, et, quand il a atteint une belle nuance écarlate, on le décante et on le lave.

Le cinabre artificiel bien pulvérisé et le vermillon sont employés dans la peinture à l'huile.

403. **Azotate mercurique.** — On connaît le *sel neutre* $(AzO^3)^2Hg + 8H^2O$ cristallisé en grandes lames rhomboïdales, et un azotate basique $(AzO^3)^2Hg,HgO + 2H^2O$. On n'emploie que le sel neutre en solution dans un excès d'acide azotique sous le nom d'*azotate* ou *nitrate acide de mercure*. Cette solution, dont on se sert pour cautériser les dartres rongeantes et les ulcères cancéreux de la peau, est obtenue par la dissolution à chaud de 100 parties de mercure dans 200 parties d'acide azotique et l'évaporation de la liqueur aux trois quarts.

La solution de mercure dans l'acide azotique est employée dans la fabrication des chapeaux de feutre. On imprègne de cette solution les peaux de lapin pour donner aux poils la propriété de se feutrer. Cette opération, appelée *secrétage*, est très dangereuse pour les ouvriers qui présentent promptement les symptômes de l'intoxication mercurielle.

404. **Sulfate mercurique** SO^4Hg. — C'est une masse blanche, cristalline, qui se produit par l'action à chaud de 1 partie 1/2 d'acide sulfurique sur 1 partie de mercure, et qui sert à préparer le chlorure mercurique. Trituré avec du mercure, le sulfate mercurique se transforme en sulfate mercureux destiné à l'obtention du calomel.

405. **Chlorure mercurique** (*bichlorure de mercure; sublimé corrosif*) [1] $HgCl^2$. — Il se prépare par double

1. Quelques chimistes, appelant le calomel sous-chlorure de mercure, donnent au sublimé corrosif le nom de protochlorure, réservé ordinairement au calomel. Ces différences de nomenclature pouvant amener des erreurs, il vaut mieux désigner les

décomposition entre le sulfate mercurique et le chlorure de sodium :

SO^4Hg	+	$2NaCl$	=	SO^4Na^2	+	$HgCl^2$
Sulfate mercurique.		Chlorure de sodium.		Sulfate de sodium.		Chlorure mercurique.

On mélange intimement les deux sels, et on les introduit dans des matras de verre à fond plat qui sont chauffés au bain de sable et à la partie supérieure desquels se condense le sublimé. Comme le sulfate mercurique peut renfermer du sulfate mercureux, on l'additionne d'un dixième de peroxyde de manganèse, qui, oxydant le sel mercureux, le fait passer à l'état de sel mercurique et d'oxyde rouge de mercure :

SO^4Hg^2	+	O	=	SO^4Hg	+	HgO
Sulfate mercureux.		Oxygène.		Sulfate mercurique.		Oxyde mercurique.

On fabrique aussi le chlorure mercurique en dirigeant un courant de chlore sur du mercure chauffé ; ce procédé est suivi en Angleterre.

Le chlorure mercurique sublimé est en masses blanches, compactes, translucides, cristallines, friables, formées d'octaèdres à base rectangulaire. Par cristallisation dans l'eau, il est en prismes rhomboïdaux droits, anhydres comme le sel sublimé.

100 parties d'eau en dissolvent 6 parties 57 à 10°, 7 parties 39 à 20°, et 53 parties 96 à 100°. On voit que la solubilité augmente beaucoup avec la température. Il est soluble dans l'éther et dans l'alcool; ce dernier en dissout 40 pour 100 de son poids à froid.

chlorures de mercure par leurs noms vulgaires, ou par les noms de chlorure mercureux et de chlorure mercurique.

Sa saveur est âcre et styptique : il est très vénéneux : à la dose de 10 à 20 centigrammes, c'est un poison des plus violents. Sa solution est précipitée en blanc par l'albumine, qui forme avec lui un coagulum insoluble. L'albumine est le contrepoison le plus certain du sublimé corrosif. Le précipité qu'elle fournit se dissout dans un grand excès d'albumine et dans les solutions des chlorures alcalins. Aussi, dans les cas d'empoisonnement, faut-il donner l'albumine à doses répétées et provoquer le vomissement après chaque ingestion.

On administre quelquefois le sublimé corrosif à l'intérieur, après l'avoir associé à des matières albuminoïdes, lait, blanc d'œuf, gluten, farine, de manière à avoir une combinaison insoluble, mais se dissolvant lentement à la faveur des chlorures du suc gastrique.

On prescrit le sublimé corrosif, à la dose de 1 centigramme, pour combattre les maladies vénériennes. La *liqueur de Van Swieten* est une solution au millième de sublimé dans un mélange d'eau et d'alcool. Le sublimé entre également dans la composition des pilules antisyphilitiques dites de *Dupuytren*. Il est le principe actif de diverses liqueurs destinées à détruire les taches de rousseur, à combattre les démangeaisons cutanées, les dartres, etc. ; tels sont les cosmétiques appelés *lotion de Gowland*, *lotion de Henry*, *lait antéphélique*.

C'est un puissant agent antiseptique ; il est employé pour conserver les pièces anatomiques.

Il donne, avec les chlorures alcalins, des sels doubles, solubles dans l'eau. Le chlorure d'ammonium et de mercure (*sel alembroth*), étant plus soluble que le sublimé, est préféré pour les bains mercuriels. Au lieu de préparer ce chlorure double à l'avance, on se con-

tente de dissoudre dans 500 grammes d'eau le sublimé et le sel ammoniac et d'ajouter cette solution au bain.

406. **Iodure mercurique** HgI^2. — Par le mélange d'une molécule de chlorure mercurique et de deux molécules d'iodure de potassium, il se précipite de l'iodure mercurique sous l'aspect d'une poudre cristalline d'un rouge magnifique.

Ce sel se dissout à chaud dans une solution de chlorure de sodium et s'en sépare, par le refroidissement, sous la forme d'octaèdres aigus à base rhombe.

Il fond par la chaleur, puis se volatilise en cristaux jaunes. Il suffit de comprimer les cristaux jaunes pour qu'ils redeviennent rouges.

L'eau en dissout $\frac{1}{250}$ à froid; il est soluble à chaud dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il forme, avec les iodures alcalins, des iodures doubles, solubles dans l'eau.

Il sert, dans les arts, pour la peinture à l'aquarelle et à l'huile. Incorporé à l'huile d'olive et à l'axonge, il est usité comme caustique contre le lupus; l'application de ce caustique est très douloureuse.

407. Caractères des sels mercuriques. — Ils sont précipités par l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque et donnent du sulfure mercurique noir, que l'acide azotique, même bouillant, ne dissout pas.

La potasse y forme un précipité jaune d'oxyde mercurique insoluble dans un excès de réactif. L'iodure de potassium en sépare de l'iodure mercurique rouge.

Dans les solutions acidulées des sels mercuriques, le cuivre se recouvre d'une couche de mercure qui blanchit et devient brillante par le frottement.

408. Action du mercure sur l'organisme. — Les composés mercuriaux sont toxiques; l'empoisonne-

ment affecte la forme suraiguë, la forme aiguë ou la forme lente (Tardieu).

Dans la forme suraiguë, on observe des vomissements et des évacuations biliaires répétés, de violentes douleurs avec tension du ventre; le malade accuse une saveur métallique et une sensation de brûlure dans la gorge et l'œsophage, s'étendant jusqu'au creux épigastrique; les urines sont rares, l'haleine fétide, le pouls petit, la peau froide, la salivation abondante. Les lèvres et les joues sont gonflées, d'un rouge luisant; l'abattement est extrême, et la mort arrive habituellement dans les vingt-quatre heures.

Dans la forme aiguë, les accidents sont les mêmes, mais moins violents ; il y a souvent une réaction temporaire, et la mort n'arrive qu'après 8, 12 ou 15 jours. Dans les empoisonnements par les mercuriaux, les cas de guérison sont fréquents, lorsqu'on a pu administrer l'eau albumineuse peu de temps après l'ingestion du poison, qui est presque toujours du sublimé corrosif.

A l'autopsie, on trouve la membrane muqueuse de la bouche gonflée, ramollie, revêtue d'un enduit pultacé très épais; l'estomac est couvert de petites ecchymoses, le sang est noir et fluide, les reins présentent la dégénérescence graisseuse.

La forme lente de l'empoisonnement s'observe chez les individus qui sont soumis à l'absorption répétée de très petites doses de mercure ou de préparations mercurielles: tels sont les doreurs, les étameurs de glaces, les fabricants de baromètres et de thermomètres, les ouvriers chapeliers qui fabriquent les chapeaux de feutre et détachent les poils à l'aide de brosses trempées dans l'azotate acide de mercure.

Cet empoisonnement se révèle par de nombreux symptômes. Au début, les gencives se gonflent, devien-

nent douloureuses et se recouvrent d'une pellicule blanche ; l'haleine est fétide, puis apparaît une salivation abondante, spéciale à cette intoxication. L'affaiblissement des forces musculaires, la diminution de l'intelligence, un tremblement général commençant par les membres supérieurs, les convulsions épileptiformes sont les phénomènes les plus graves. On constate en outre une éruption spéciale de la peau, appelée *hydrargyrie.*

Le mercure est éliminé par les reins, en déterminant des altérations analogues à celles de la maladie de Bright et qui rendent compte de l'albuminurie observée pendant la vie.

Melsens et Natalis Guillot ont démontré que l'iodure de potassium facilite l'élimination du mercure de l'économie.

CHAPITRE XIX

FER

Fer : extraction, propriétés. — Fonte et acier. — Combinaisons ferreuses : sulfure, chlorure, iodure, sulfate, carbonate ferreux. — Caractères des sels ferreux. — Combinaisons ferriques : oxyde ferrique, oxyde ferroso-ferrique. — Acide ferrique. — Sulfures, chlorure ferrique. — Caractères des sels ferriques.

409. — Le fer est très répandu dans la nature, combiné soit au soufre, soit à l'oxygène. Les sulfures, ne fournissant que du métal de qualité inférieure, ne sont guère employés. Les principaux minerais oxydés sont : l'*oxyde ferroso-ferrique*, oxyde de fer magnétique ou pierre d'aimant naturelle, l'*oxyde ferrique anhydre*, dont les variétés comprennent le *fer oligiste* et l'*hématite rouge*, l'*oxyde ferrique hydraté*, dont il existe diverses variétés, *fer oolithique*, *hématite brune*, *limonite*, etc., et enfin le *fer spathique* ou *carbonate ferreux*, minerai important, car il se trouve ordinairement à côté des gisements de houille nécessaires à l'industrie du fer.

Ces minerais sont mêlés de parties étrangères, d'une gangue formée de silice, d'argile ou de silicate calcaire.

La méthode d'extraction du fer dite des hauts fourneaux, par laquelle on produit la presque totalité du

fer, consiste à réduire par le charbon les minerais oxydés ; le métal mis en liberté passe à l'état de fonte, combinaison de fer et de charbon, tandis que les ma-

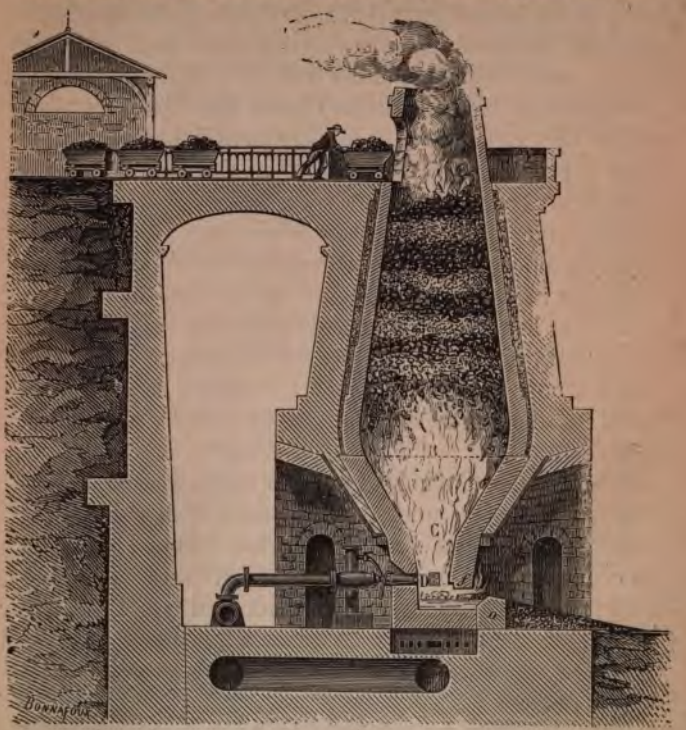


Fig. 39. — Haut fourneau.

tières étrangères se convertissent en une scorie plus fusible ; dans des opérations ultérieures, on affine la fonte, c'est-à-dire qu'on la transforme en fer.

Un haut fourneau (fig. 39) est essentiellement formé de deux troncs de cône accolés par leur base, et d'une

hauteur totale de 10 à 20 mètres : par l'ouverture supérieure (*gueulard*), on introduit le mélange de minerai et de coke. La base commune des deux cônes, la partie la plus large marquée B dans la figure, porte le nom de *ventre*. Au cône supérieur on donne le nom de *cuve*, et au cône inférieur, entre B et C, le nom d'*étalages*. Au-dessous des étalages se trouve un espace prismatique CD, appelé l'*ouvrage*, puis vient le *creuset*, formé par le prolongement des parois de l'ouvrage. Une des parois de l'ouvrage est ouverte entre *f* et *o* ; c'est par cette ouverture, appelée la *dame*, que s'écoulent les scories fondues. Entre le creuset et l'ouvrage, à la hauteur de la dame, se trouvent en D trois tuyères qui amènent le vent de puissantes machines soufflantes.

Le but que l'on se propose est de réduire l'oxyde de fer en fonte qui, se liquéfiant, descendra dans le creuset, et de convertir la gangue en une scorie très fusible, se séparant de la fonte par différence de densité, et s'écoulant par la dame au fur et à mesure de sa formation. Pour avoir une scorie fusible, si la gangue est argileuse, on ajoute au minerai une certaine quantité de carbonate de chaux (*castine*) ; si au contraire elle est trop riche en calcaire, on l'additionne d'argile (*erbue*) ; dans les deux cas, on cherche à produire avec la gangue un silicate d'aluminium et de calcium facilement fusible.

Pour réduire le minerai, le haut fourneau étant allumé, on introduit par le gueulard des couches alternatives de minerai et de coke ; au bout de dix à douze heures, le creuset se remplit de fonte, et la scorie liquide déborde à la partie supérieure et sort par la dame. On enlève alors un tampon d'argile placé à la partie inférieure du creuset, et on laisse la fonte s'écouler dans des rigoles où elle se solidifie. La mar-

che de l'appareil est continue, et, au fur et à mesure que les matières introduites par le gueulard descendent dans le haut fourneau par suite de la combustion du coke et de la réduction du minerai, on charge de nouveau du minerai et du coke. On n'interrompt la marche d'un haut fourneau que pour le réparer.

Quelles réactions se sont opérées dans cette transformation du minerai en fonte ? D'un côté, l'air envoyé par les tuyères convertit le charbon en acide carbonique qui, dans la partie supérieure de l'ouvrage et dans les étalages, se trouvant en présence d'un excès de charbon incandescent, passe à l'état d'oxyde de carbone. Celui-ci, à son tour, dans le ventre et jusque dans la cuve, rencontre du minerai oxydé qu'il réduit à cette haute température, et cette réduction continue dans la partie inférieure de la cuve. L'oxyde de carbone se convertit en acide carbonique aux dépens de l'oxygène des minerais; il est un des principaux agents de la réduction. Telle est la marche ascendante de l'air envoyé dans le haut fourneau.

D'un autre côté, le minerai se dessèche dans la partie supérieure, descend dans la cuve, où il commence à se réduire, et dans le ventre, où la réduction s'achève. Dans les étalages, le fer se carbure et passe à l'état de fonte. En même temps, la gangue se convertit en scorie fusible; fonte et scorie descendent ensemble dans l'ouvrage, où la température est le plus élevée; ils y entrent en pleine fusion, se séparent en raison de leur différence de densité, la fonte se réunissant dans le creuset, la scorie s'écoulant par la dame.

La conversion de la fonte en fer porte le nom d'*affinage*. Elle comprend deux opérations. Dans la première, on amène la fonte en fusion dans un fourneau rectangulaire, on la recouvre de coke incandescent, et on

injecte à sa surface un violent courant d'air qui fait passer le silicium de la fonte à l'état de silicate de fer, fondant en une scorie légère qui recouvre le métal fondu; en même temps, la fonte perd une partie de son carbone, qui s'oxyde à l'état d'acide carbonique. Après cette première purification, la fonte porte le nom de *fine-métal*. L'affinage se termine par le *puddlage*. On chauffe le fine-métal dans un four à voûte surbaissée avec des oxydes de fer et des scories riches en silicates; sur ce mélange, on dirige la flamme de la houille. A cette haute température, le carbone de la fonte est brûlé par l'oxygène des minerais et des silicates de fer, et le métal devient demi-solide, le fer étant moins fusible que la fonte. L'ouvrier rassemble le métal demi-solide en grosses boules (*loupes*) de 25 à 30 kilogrammes et les porte sous un puissant marteau-pilon qui expulse la scorie et réunit le métal. C'est alors du fer commercial, renfermant de petites quantités de matières étrangères, silicium et carbone.

On peut se procurer du fer cristallisé pur en chauffant au rouge le chlorure ferreux dans un courant d'hydrogène; il est alors en cristaux cubiques (Péligot).

410. Le fer est gris bleuâtre, doué de l'éclat métallique. Il est ductile et malléable; on donne le nom de *tôle* au fer réduit en feuilles par le laminoir. Il est le plus tenace de tous les métaux, car un fil de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 249 kilogrammes. Sa cassure est grenue. La densité du fer forgé varie entre 7,4 et 7,9; la densité du fer fondu est de 7,25.

Il ne fond qu'au rouge blanc, c'est-à-dire vers 1600°. Il se ramollit avant de fondre et possède la propriété de se souder à lui-même quand il est martelé à chaud et de fournir un tout homogène. Le fer et le platine

sont les seuls métaux usuels qui possèdent cette propriété précieuse de se souder directement.

Il est attirable à l'aimant et s'aimante lui-même sous l'influence de celui-ci ou d'un courant électrique.

Inaltérable à l'air sec, à la température ordinaire, il s'oxyde au rouge en se convertissant en un oxyde Fe^3O^4, constituant les battitures qui se séparent du fer pendant qu'on le forge. Légèrement chauffé et porté en lames minces dans de l'oxygène sec, il brûle avec un vif éclat.

Le *fer réduit* employé en médecine est du fer divisé, préparé par la réduction de l'oxyde de fer dans un courant d'hydrogène, à la température du rouge sombre.

A l'air humide, le fer se convertit en oxyde de fer hydraté ou rouille. Dès que l'oxydation est commencée, elle marche rapidement ; le métal et la rouille forment un couple voltaïque, qui décompose l'eau, l'oxygène se portant sur le fer plus électro-positif. Il se produit en même temps une petite quantité d'ammoniaque, provenant de l'union de l'hydrogène de l'eau et de l'azote atmosphérique.

On préserve de la rouille les objets de fer en les recouvrant d'une couche de peinture, ou les protégeant à l'aide du zinc ou de l'étain. Le *fer blanc* est du fer étamé.

Le fer se combine directement à un grand nombre de métalloïdes, chlore, brome, iode, soufre. Dans les acides sulfurique et chlorhydrique, étendus d'eau, il se dissout en dégageant de l'hydrogène. Avec l'acide azotique fumant, il présente le phénomène de la passivité (§ 158). Dans l'acide azotique étendu, il se dissout sans dégagement de gaz ; l'hydrogène formé réduit une portion de l'acide azotique et produit de l'azotate d'ammonium.

411. **Fonte, acier.** — La *fonte* est une combinaison de fer avec le charbon et le silicium, plus fusible que le fer, renfermant de 2 à 5 pour 100 de carbone. La fonte est blanche ou grise suivant que le refroidissement a été brusque ou lent. On peut transformer la fonte grise en fonte blanche en l'amenant en pleine fusion et la soumettant à un refroidissement brusque. Inversement, la fonte blanche soumise à la fusion et refroidie lentement devient de la fonte grise. Dans le refroidissement lent, une partie du charbon de la fonte se sépare en paillettes noires de graphite qui donnent au métal une teinte grise, uniforme. Dans la fonte blanche, le charbon reste disséminé dans la masse et paraît être entièrement combiné au fer.

La fonte grise est plus facile à limer, à couper ou à forer; la fonte blanche est plus dure, mais plus cassante.

En outre, la présence de métaux étrangers, chrome, manganèse, nickel, influe sur la qualité des fontes.

L'*acier* est un fer carburé renfermant de 0,7 à 1,5 pour 100 de charbon. Il devient dur et cassant par un refroidissement brusque opéré sur l'acier chauffé au rouge cerise : c'est ce qu'on appelle la *trempe*. En le recuisant avec précaution, on le détrempe partiellement; sa dureté diminue, et son élasticité augmente. Le recuit a lieu a des températures variables, suivant l'usage auquel l'acier est destiné. L'acier est d'autant moins dur et d'autant plus élastique qu'il est recuit à de plus hautes températures.

L'acier le plus élastique, dont on fabrique des ressorts de montre, est chauffé à 235°. La température du recuit est indiquée par la couleur que prend l'acier pendant qu'on le chauffe. A 200°, il est jaune paille; à 293°, bleu indigo.

On obtient l'acier soit par une décarburation partielle de la fonte, opérée en la maintenant pendant quelques heures à l'état liquide sous une couche de scories riches en oxydes de fer, soit en chauffant des barres de fer avec du charbon (il porte alors le nom d'*acier de cémentation*). Comme la partie extérieure des barres est plus carbonée que l'intérieur, on réunit les barres, on les porte au rouge, et on les forge de manière à donner de l'homogénéité à la masse. C'est l'*acier corroyé*.

L'acier Bessemer provient de la décarburation partielle de la fonte, maintenue en pleine fusion, et qu'on fait traverser par un violent courant d'air, sous l'influence duquel le carbone de la fonte s'oxyde.

412. Le fer métallique est employé en médecine; comme toutes les préparations ferrugineuses, il est prescrit dans la chloro-anémie. On se servait autrefois de la limaille de fer porphyrisée; on lui préfère aujourd'hui le fer réduit par l'hydrogène.

413. *Formules générales des dérivés du fer.* — Le poids atomique du fer déterminé par sa chaleur spécifique et l'examen d'un grand nombre de ses combinaisons est de 56; on représente l'atome par le symbole Fe. Cet atome est diatomique; les sels qu'il fournit résultent de la substitution d'un atome de fer à deux atomes d'hydrogène des acides : ils sont isomorphes avec les sels de zinc et de magnésium. Par ces caractères, le fer se rapproche donc de ces deux métaux, mais il s'en éloigne complètement, ainsi que tous les métaux précédemment étudiés, par une autre série de combinaisons dont jusqu'à présent nous n'avons pas vu les analogues.

Deux atomes de fer se soudent et donnent un groupement Fe^2 qui a la propriété de fixer 6 atomes de

chlore ou de se substituer à 6 atomes d'hydrogène des acides; tel il apparaît dans le chlorure $(Fe^2)^{VI}Cl^6$, dont le poids moléculaire a été déterminé par la densité de vapeur, dans le sulfate $(SO^4)^3(Fe^2)^{VI}$, etc.

Les combinaisons dans lesquelles fonctionne le fer diatomique Fe″ sont appelées *combinaisons au minimum, ferreuses* ou de *ferrosum*. Celles qui renferment le groupe $(Fe^2)^{VI}$, hexatomique, sont dites *au maximum, ferreuses* ou de *ferricum :*

$Fe''Cl^2$	$Fe^2)^{VI}Cl^6$
Chlorure ferreux.	Chlorure ferrique.
$Fe''O$	$(Fe^2)^{VI}O^3$
Oxyde ferreux.	Oxyde ferrique.

Les dérivés ferreux se convertissent facilement en dérivés ferriques par l'action des oxydants :

$2FeO$	+	O	=	$(Fe^2)^{VI}O^3$		
Oxyde ferreux.		Oxygène.		Oxyde ferrique.		
$6FeCl^2$	+	O^3	=	$2[(Fe^2)^{VI}Cl^6]$	+	$(Fe^2)^{VI}O^3$
Chlorure ferreux.		Oxygène.		Chlorure ferrique.		Oxyde ferrique.

Au fer se rattachent d'autres métaux dont nous indiquerons plus loin les analogies : ce sont le manganèse, le chrome, le nickel, le cobalt, et enfin l'aluminium, qu'on ne pourrait séparer du fer, comme nous le verrons, quoiqu'il ne fonctionne jamais comme élément diatomique.

Combinaisons ferreuses.

414. **Oxyde ferreux** FeO. — C'est une poudre blanche qu'on obtient en réduisant au rouge l'oxyde *ferrique* Fe^2O^3, par un courant d'oxyde de carbone :

Fe^2O^3	+	CO	=	CO^2	+	2FeO
Oxyde ferrique.		Oxyde de carbone.		Acide carbonique.		Oxyde ferreux.

L'hydrate FeO^2H^2 est blanc et se précipite par l'addition de la potasse à une solution de sulfate ferreux. Il s'altère immédiatement au contact de l'air et se colore en vert, puis en brun, en passant à l'état d'hydrate ferrique.

415. **Sulfure ferreux** FeS. — Produit par la combinaison directe du fer et du soufre chauffés au rouge, il est en masses cassantes, brunes, d'un aspect métallique. Le fer dit en limaille et la fleur de soufre mélangés et humectés d'eau se transforment en sulfure ferreux à la température ordinaire, avec production de chaleur et dégagement de vapeur d'eau.

Le précipité noir fourni par le sulfhydrate d'ammoniaque dans la solution des sels ferreux est du sulfure ferreux divisé, qui s'oxyde facilement à l'air en donnant du sulfate ferreux, puis du sulfate ferrique.

Le sulfure de fer obtenu par fusion de ses deux constituants est employé dans les laboratoires pour obtenir l'acide sulfhydrique.

Grillé au contact de l'air, il se transforme en sulfate.

416. Bisulfure ferreux FeS^2. — Ce sulfure, très répandu dans la nature, constitue la pyrite de fer, qui se présente sous deux formes cristallines différentes. La pyrite blanche est en prismes rhomboïdaux droits, d'un jaune verdâtre; la pyrite jaune est cubique, brillante, d'un éclat métallique d'un jaune d'or. La première s'oxyde à l'air à la température ordinaire; la seconde est inaltérable. L'une et l'autre chauffées en vases clos donnent du soufre et un sulfure double Fe^7S^8. La pyrite de fer chauffée dans un courant d'air

donne de l'acide sulfureux; on obtient ainsi une grande partie de l'acide sulfureux, que l'on transforme en acide sulfurique dans les chambres de plomb.

417. **Chlorure ferreux** (*protochlorure de fer*) $FeCl^2$. — Un courant de gaz chlorhydrique dirigé sur du fer porté à l'incandescence dans un tube de porcelaine le convertit en chlorure anhydre $FeCl^2$. Ce corps est sous la forme d'écailles blanches, nacrées, volatiles à une température élevée.

Par dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique et concentration de la liqueur, le chlorure ferreux s'obtient en cristaux volumineux, verdâtres, renfermant $FeCl^2 + 4H^2O$. Le chlorure hydraté perd son eau par la chaleur, mais en même temps il s'altère en donnant du chlorure ferrique et de l'oxyde ferrique.

Ce sel est employé en médecine comme les autres ferrugineux.

418. **Iodure ferreux** (*proto-iodure de fer*) FeI^2. — On chauffe à 80° un mélange d'iode, de limaille de fer et d'eau; l'iode disparaît rapidement en se combinant au fer, et par filtration on obtient une solution verdâtre d'iodure ferreux, très altérable au contact de l'air. Par évaporation dans un courant d'hydrogène, elle donne des cristaux verdâtres, $FeI^2 + 4H^2O$.

On isole d'ordinaire l'iodure ferreux en concentrant la solution, après y avoir ajouté un peu de tournure de fer qui empêche son altération à l'air, et, quand elle est suffisamment concentrée pour se solidifier par le refroidissement, on la coule sur des plaques de faïence. L'iodure ferreux est alors une masse amorphe, d'un blanc verdâtre, déliquescente et s'oxydant rapidement.

Pour l'usage médical, on empêche cette oxydation en associant l'iodure ferreux avec du miel ou du sucre et le façonnant en pilules recouvertes de baume de

Tolu ou d'une couche de sucre; telles sont les pilules de Dupasquier, de Blancard. On administre aussi l'iodure de fer sous forme de sirop, en ajoutant une solution d'iodure ferreux à du sirop de sucre bien cuit et chaud, en proportions telles que le sirop renferme, pour 30 grammes, 5 centigrammes d'iodure.

419. **Sulfate ferreux** (*sulfate de fer, couperose verte, vitriol vert*) $SO^4Fe + 7H^2O$. — On le prépare en traitant de la ferraille par de l'acide sulfurique étendu. On en fabrique de grandes quantités en grillant les pyrites de fer, laissant leur oxydation se terminer à l'air et reprenant la masse par l'eau. Le sel obtenu par concentration est livré au commerce; il renferme souvent du sulfate de cuivre dont on peut le débarrasser en faisant bouillir sa solution avec des lames de fer qui précipitent tout le cuivre à l'état métallique.

Cristallisé à la température ordinaire, le sulfate ferreux est en prismes rhomboïdaux obliques, comme le sulfate de magnésium et de zinc, et renfermant comme eux 7 molécules d'eau de cristallisation. Il est vert clair.

Soumis à l'action de la chaleur, il se déshydrate à 300° et se décompose au rouge en acide sulfureux, anhydride sulfurique et oxyde ferrique ou colcothar :

$2SO^4Fe$	=	SO^2	+	SO^3	+	Fe^2O^3
Sulfate ferreux.		Gaz sulfureux.		Anhydride sulfurique.		Oxyde ferrique.

Cristallisé, il se dissout dans 164 parties d'eau à 0° et 30 parties à 100°. Sa solution exposée à l'air absorbe de l'oxygène et donne un mélange de sulfate ferrique neutre et de sulfate ferrique basique $6SO^4Fe + O^3 = (SO^4)^3Fe^2 + (SO^4)^3Fe^2,Fe^2O^3$.

Ce sel est très employé dans l'industrie pour la tein-

ture des étoffes et la préparation de l'encre. Il sert à désinfecter les matières fécales, en décomposant le sulfhydrate d'ammoniaque, qu'il transforme en sulfure de fer et sulfate d'ammonium :

$$\underset{\text{Sulfhydrate d'ammoniaque.}}{(AzH^4)^2S} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{SO^4Fe} = \underset{\text{Sulfure ferreux.}}{FeS} + \underset{\text{Sulfate d'ammonium.}}{SO^4(AzH^4)^2}$$

420. **Carbonate ferreux** CO^3Fe. — Le fer spathique, un des principaux minerais de fer, est du carbonate ferreux, cristallisé en rhomboèdres, affectant la même forme que le spath d'Islande.

Une solution de carbonate de sodium, versée dans une solution de sulfate ferreux, donne un précipité blanc verdâtre de carbonate ferreux hydraté, très peu stable, s'altérant rapidement en perdant de l'acide carbonique et donnant de l'hydrate ferrique $Fe^2O^3,3H^2O$. Récemment précipité, il se dissout facilement dans l'eau saturée d'acide carbonique. Un grand nombre d'eaux minérales ferrugineuses lui doivent leurs propriétés, telles sont les eaux de Spa, de Vals, de Forges. Ces eaux, limpides et incolores à la sortie de la source, se recouvrent promptement d'une pellicule irisée et déposent des flocons d'hydrate ferrique.

Le carbonate ferreux est un bon ferrugineux, qui se dissout facilement dans l'estomac. Il est la base des pilules dites de Blaud ou de Vallet. Pour l'usage médical, on le prépare en triturant le sulfate de fer avec du carbonate de potassium en présence d'une très petite quantité d'eau, incorporant à la masse de la gomme et du sucre qui empêchent son altération, concentrant en consistance pilulaire, et réduisant promptement en pilules, que l'on recouvre d'une couche de sucre ou d'une feuille d'argent.

421. Caractères des sels ferreux. — Ils sont incolores ou d'un vert clair. Ils s'oxydent rapidement à l'air en passant à l'état de sels ferriques jaunes ou bruns. L'acide azotique et le chlore les colorent en brun, en agissant comme oxydants et amenant la même transformation.

$6SO^4Fe$	$+$	$6Cl$	$=$	$2[(SO^4)^3(Fe^2)^{VI}]$	$(Fe^2)^{VI}Cl^6$
Sulfate ferreux.		Chlore.		Sulfate ferrique.	Chlorure ferrique.

Avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et les carbonates alcalins, ils donnent un précipité blanc verdâtre d'hydrate ou de carbonate ferreux, qui s'oxydent à l'air en prenant une couleur rouge brun.

L'hydrogène sulfuré ne les précipite pas; le sulfhydrate d'ammoniaque y donne un précipité noir de sulfure ferreux FeS, insoluble dans les sulfures alcalins, très soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

Le ferrocyanure de potassium les précipite en blanc bleuâtre, passant au bleu à l'air.

Le ferricyanure de potassium y donne immédiatement un précipité d'un beau bleu foncé (bleu de Turnbull).

Combinaisons ferriques.

422. Rappelons que dans les combinaisons ferriques 2 atomes de fer se soudent et donnent un groupement Fe^2, se comportant comme hexatomique $(Fe^2)^{VI}$, et qu'on appelle souvent *ferricum*.

423. **Oxyde ferrique** $(Fe^2)^{VI}O^3$. — L'oxyde anhydre constitue les minéraux connus sous le nom de *fer spéculaire*, *hématite rouge*, *fer oligiste;* ce dernier cristallise en rhomboèdres aigus. Le résidu de la cal-

cination du sulfate de fer dans la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen (§ 106) est un oxyde ferrique anhydre, le *colcothar* ou rouge d'Angleterre, poudre amorphe, d'un rouge brun.

Le colcothar, chauffé au rouge dans un courant très lent d'acide chlorhydrique, se convertit en rhomboèdres semblables à ceux du fer oligiste (H. Deville).

Par la déshydratation des hydrates ferriques au moyen de la chaleur, on obtient un oxyde ferrique anhydre, moins agrégé que le colcothar, et que l'on employait autrefois sous le nom de *safran de Mars astringent*.

L'oxyde ferrique est facilement réduit par le charbon, l'hydrogène et l'oxyde de carbone : quand il a été fortement chauffé, il est à peine attaqué par les acides.

Le colcothar sert à polir le verre et les métaux; il entre dans la composition de diverses couleurs vitrifiables.

L'*ocre rouge* est une argile mélangée d'oxyde ferrique.

424. **Hydrates ferriques**. — L'hydrate ferrique obtenu par l'addition de l'ammoniaque à une solution de chlorure ferrique renferme $2Fe^2O^3,3H^2O$, comme la rouille. C'est un précipité volumineux, d'un jaune d'or, qui, à l'état de gelée, constitue le meilleur contre-poison de l'acide arsénieux.

La rouille est un hydrate ferrique renfermant $2Fe^2O^3$, $3H^2O$. On obtient un hydrate de même composition, et encore prescrit en médecine sous le nom de *safran de Mars apéritif* ou *sous-carbonate de fer*, en précipitant une solution de sulfate ferreux par du carbonate de soude et laissant le précipité de carbonate s'oxyder à l'air et perdre son acide carbonique.

A défaut d'hydrate ferrique en gelée, le safran de Mars apéritif peut être employé avec avantage à la dose de 100 grammes comme contrepoison de l'acide arsénieux.

Lorsqu'on soumet à la dialyse [1] une solution d'acétate ferrique ou une solution d'hydrate ferrique dans l'acide chlorhydrique, ces solutions perdent tout leur acide qui traverse la membrane dialysante, et il reste dans le dialyseur un liquide qui renferme environ 1 p. 100 d'hydrate ferrique dissous. Cette modification soluble de l'hydrate ferrique a été découverte par Th. Graham. Elle est précipitée par les alcalis, un grand nombre d'acides et de sels, même par l'eau ordinaire, et il se sépare alors de l'hydrate ferrique, sous forme de flocons ayant l'apparence de la rouille et insolubles dans l'eau.

C'est elle qu'on vend sous le nom de *fer liquide*, *fer dialysé*, et dont l'emploi s'est répandu grâce aux efforts d'un charlatanisme effréné. Le fer dialysé ne présente aucun avantage sur le *safran de Mars apéritif*.

1. On donne le nom de dialyse au passage des solutions à travers les membranes poreuses, comme les membranes animales, le papier parchemin. Th. Graham a montré que les corps se dialysent différemment suivant leur nature, au moyen d'un appareil, le *dialyseur*, qui est constitué par un vase de verre dont la partie inférieure est fermée par du papier parchemin. Si l'on met dans ce vase des solutions de sels, comme le chlorure de sodium, et qu'on émerge sa partie inférieure dans l'eau, on constate que le sel traverse la membrane et passe dans le liquide extérieur; le passage est assez rapide. Avec certains corps qui n'ont pas la propriété de cristalliser, ce passage du vase intérieur à l'extérieur est presque nul; c'est ce qu'on observe avec la gomme, l'albumine. Graham a distingué les corps en *cristalloïdes*, facilement dialysables, et en *colloïdes*, non dialysables. L'hydrate de fer soluble est une substance colloïdale.

425. **Oxyde ferroso-ferrique** Fe^3O^4. — L'oxyde ferroso-ferrique se trouve à l'état amorphe ou cristallisé en octaèdres. Il constitue l'aimant naturel et est très abondant en Suède et en Norvège. C'est un oxyde intermédiaire : combinaison d'oxyde ferreux FeO et d'oxyde ferrique Fe^2O^3. L'*œthiops martial*, quelquefois prescrit comme tonique, mais peu usité, est un oxyde ferroso-ferrique préparé par la précipitation, au moyen du carbonate de soude, d'un mélange de sulfate ferreux et de sulfate ferrique dissous dans l'eau. L'oxyde artificiel ne jouit pas du pouvoir magnétique de l'oxyde naturel.

426. **Acide ferrique**. — Quand on dirige un courant de chlore dans de la potasse tenant en suspension de l'hydrate ferrique, on obtient un sel rouge de sang, le ferrate de potassium FeO^4K^2; l'acide correspondant FeO^4H^2 n'est pas stable et n'a pu être isolé.

427. **Sulfures ferriques**. — Aux oxydes ferriques correspondent : le *sulfure ferrique* Fe^2S^3, qui se forme par l'action de la chaleur rouge sombre sur la pyrite FeS^2, et la *pyrite magnétique* Fe^3S^4, qui se trouve dans la nature en prismes hexagonaux, jouissant de la propriété d'attirer le fer, comme l'oxyde correspondant.

428. **Chlorure ferrique** (*perchlorure de fer*) $(Fe^2)^{VI}Cl^6$. — Un courant de chlore en excès, dirigé sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine terminé par une allonge où se sublime le chlorure ferrique, fournit ce sel à l'état anhydre, en tables hexagonales, déliquescentes, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et volatiles. Sa densité de vapeur a permis de prendre son poids moléculaire, et l'analyse a montré que cette molécule renferme 2 atomes de fer et 6 atomes de chlore.

La solution aqueuse du chlorure ferrique est jaune; par concentration, elle dépose du chlorure hydraté en lames rhomboédriques d'un beau jaune, renfermant 4 ou 6 molécules d'eau.

La solution, marquant 30° à l'aréomètre de Baumé et renfermant 26 p. 100 de sel anhydre, est la solution officinale, employée comme hémostatique et appelée *perchlorure de fer liquide*. Le Codex donne le procédé suivant pour la préparer :

On traite de la tournure de fer par l'acide chlorhydrique, de manière que la dissolution soit complète, ce qui fournit du chlorure ferreux. On concentre cette solution jusqu'à ce qu'elle ait atteint une densité de 1,10, et on la traite ensuite par un courant de chlore pour convertir le chlorure ferreux en chlorure ferrique :

$$\underset{\text{Chlorure ferreux.}}{2FeCl^2} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Chlorure ferrique.}}{Fe^2Cl^6}$$

Quand un échantillon de la liqueur ne précipite plus en bleu par le ferricyanure de potassium, ce qui indique la transformation totale du chlorure ferreux en chlorure ferrique, on chauffe à 50° en faisant traverser le liquide par un courant d'air qui expulse l'excès de chlore, et l'on amène la solution à une densité de 2,26 (30° Baumé), soit par évaporation si elle est trop étendue, soit par addition d'eau distillée si elle est trop concentrée.

On emploie généralement en médecine des solutions plus faibles, marquant 25, 20, 15 ou 10 degrés Baumé. Pour amener la solution officinale à ces divers degrés, il faut y ajouter de l'eau distillée dans les proportions suivantes :

Solution officinale.	Eau distillée.		Densité.	Degrés Baumé.
20	plus 5	donnent des solutions de	1,22	25°
20	10		1,16	20°
20	20		1,11	15°
20	40		1,07	10°

La teinture éthérée de chlorure ferrique a joui, au siècle dernier, d'un grand renom sous les appellations merveilleuses de teinture d'or, gouttes d'or du général mothe, teinture de Bestucheff.

429. **Pyrophosphate ferrique** $3(Ph^2O^7)2(Fe^2)^{VI}$. — L'addition du pyrophosphate de sodium à du chlorure ferrique donne un précipité de pyrophosphate ferrique, qui se redissout dans un excès de pyrophosphate de sodium. C'est ce sel double, soluble dans l'eau, qui est usité en médecine. On le prépare en ajoutant, à une solution de 15 grammes de pyrophosphate de sodium dans 135 grammes d'eau, 10 gr. 5 de la solution officinale de chlorure ferrique étendue de 140 grammes d'eau.

430. **Caractères des sels ferriques.** — Les sels ferriques sont jaunes ou d'un rouge jaunâtre en solution. Traités par l'hydrogène sulfuré, ils ne sont pas précipités, mais ramenés à l'état de sels ferreux, en même temps qu'il se fait un dépôt laiteux de soufre :

$$\underset{\text{Chlorure ferrique.}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{H^2S} = \underset{\text{Chlorure ferreux.}}{2FeCl^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Soufre.}}{S}$$

Le sulfhydrate d'ammoniaque y donne un précipité noir de sulfure ferreux.

La potasse, l'ammoniaque, les carbonates alcalins en séparent un précipité volumineux, rouge brun, d'hyate ferrique.

Le ferrocyanure de potassium les transforme en bleu de Prusse insoluble.

Le sulfocyanure de potassium les colore en rouge de sang sans précipité.

Avec le tannin et la noix de galle, ils fournissent un précipité noir, qui est l'encre ordinaire.

On distingue les sels ferreux des sels ferriques aux caractères suivants :

	Sels ferreux.	Sels ferriques.
Avec le ferrocyanure de potassium.	Précipité blanc bleuâtre.	Précipité de bleu de Prusse.
Avec le ferricyanure de potassium.	Précipité de bleu de Turnbull.	Pas de précipité; coloration brun foncé.
Avec le sulfocyanure de potassium.	Pas de coloration.	Coloration rouge de sang.
Avec le tannin et la noix de galle.	Pas de précipité.	Précipité noir.

CHAPITRE XX

MANGANÈSE. — CHROME. — NICKEL. — COBALT. ALUMINIUM

Manganèse. — Oxydes de manganèse. — Manganates. — Acide permanganique et permanganates. — Chlorure manganeux. — Caractères des sels manganeux.

Chrome. — Oxyde chromique. — Acide chromique et chromates. — Nickel et cobalt. — Relations des métaux de la famille du fer.

Aluminium. — Relations de l'aluminium avec le fer, le chrome et le manganèse. — Oxyde d'aluminium (alumine). — Chlorure, sulfate d'aluminium. — Alun. — Des aluns. — Argiles. — Verres et poteries.

MANGANÈSE

431. Le manganèse, découvert par Scheele, isolé par Gahn, s'obtient par la réduction de l'un de ses oxydes au moyen du charbon à une température très élevée. Il est cassant, très dur, raye l'acier le mieux trempé, est presque inattaquable par la lime, et n'est pas attirable à l'aimant. Il est presque aussi difficilement fusible que le platine. Il s'oxyde à l'air et dans l'eau bouillante. Son poids atomique est de 55, et son symbole est Mn. Le manganèse est sans usages.

Le manganèse est voisin du fer par la nature de ses composés. Comme le fer, il donne deux sortes de sels : les uns, *sels au minimum, sels manganeux*,

comparables aux sels ferreux, renferment l'atome du manganèse Mn diatomique, comme dans le chlorure manganeux $MnCl^2$, l'azotate manganeux $(AzO^3)^2Mn$. Les autres, *sels au maximum*, *sels manganiques*, renferment un groupement de 2 atomes de manganèse fonctionnant comme hexatomique (Mn^2) ; ils sont comparables aux sels ferriques. L'hydrate manganeux s'oxyde à l'air comme l'hydrate ferreux et se transforme en hydrate manganique; mais, pour les sels, l'analogie n'est pas complète. En effet, nous avons vu que tous les sels ferreux sont peu stables en présence de l'air et se convertissent promptement en sels ferriques ; inversement, dans la série du manganèse, les sels manganeux sont les plus stables, les sels manganiques passant facilement à l'état de sels manganeux.

Les sels manganeux et manganiques ont peu d'intérêt : nous n'aurons à étudier que le chlorure manganeux et la série des oxydes de manganèse.

432. **Oxydes de manganèse.** — Ils comprennent :

L'oxyde manganeux.....	MnO
L'oxyde manganique.....	Mn^2O^3
L'oxyde manganoso-manganique.....	Mn^3O^4

correspondant aux oxydes ferreux, ferrique et ferroso-ferrique, et en outre deux oxydes qui n'existent pas dans la série des oxydes de fer :

Le bioxyde de manganèse.....	MnO^2
L'anhydride permanganique.....	Mn^2O^7

433. L'*oxyde manganeux* MnO s'obtient par la décomposition de l'oxalate manganeux, au moyen de la chaleur. C'est une poudre verte. L'*hydrate manganeux* MnO^2H^2 est un précipité blanc se transformant

médiatement à l'air en hydrate manganique ; on obtient en précipitant le chlorure manganeux par la potasse.

L'*oxyde manganique* Mn^2O^3 se trouve dans la nature, à l'état anhydre, constituant la *braunite*, en petits cristaux ou masses cristallines d'un gris noir. L'*acerdèse*, d'un gris foncé, presque noir, en prismes cannelés est un *hydrate manganique* Mn^2O^3,H^2O.

L'oxyde *manganoso-manganique* ou *oxyde rouge de manganèse* Mn^3O^4 est amorphe et rouge brun : c'est le minéral appelé *haussmannite*. Cet oxyde se forme par la calcination au rouge, en présence de l'air, de tous les autres oxydes de manganèse.

434. Bioxyde de manganèse MnO^2. — Le bioxyde de manganèse ou *pyrolusite* est le plus important des oxydes de manganèse; il est en prismes rhomboïdaux d'un gris d'acier, ou le plus souvent en masses cristallines mélangées de silice, de calcaire et d'oxyde ferrique. Il en existe des gisements en Espagne, dans le duché de Nassau, etc.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et du chlorure manganeux; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du chlore (§63). Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il dégage de l'oxygène et laisse de l'oxyde manganoso-manganique :

$$\underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{3MnO^2} = \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} + \underset{\text{Oxyde manganoso-manganique.}}{Mn^3O^4}$$

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne de l'oxygène et du sulfate manganeux :

$$\underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Sulfate manganeux.}}{SO^4Mn} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O}$$

Aussi le mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse est-il très souvent employé comme oxydant.

On consomme de grandes quantités de bioxyde de manganèse pour la fabrication du chlore et des chlorures décolorants. Il entre aussi dans la composition du verre; une partie de son oxygène brûle les matières organiques qui peuvent se trouver mélangées au verre, tandis qu'il passe à l'état d'oxyde manganeux fournissant un silicate incolore. Un excès de bioxyde de manganèse colore les verres en violet; aussi l'emploie-t-on dans la fabrication des verres colorés, des émaux et des pierres précieuses artificielles.

435. Acide manganique. — L'acide manganique, comme l'acide ferrique, n'a pas été isolé, mais on connaît le manganate de potassium MnO^4K^2, correspondant au ferrate FeO^4K^2. Pour l'obtenir, on chauffe une partie de bioxyde de manganèse avec deux parties de potasse dans un creuset d'argent, on reprend la masse refroidie par l'eau, et l'on évapore, dans le vide, la solution d'un vert foncé, qui dépose des aiguilles prismatiques vertes de manganate de potassium. En solution, ce sel est très instable et se décompose facilement en potasse, oxyde de manganèse et permanganate :

$3MnO^4K^2$	+	$2H^2O$	=	$4KHO$	+	MnO^2	+	$2MnO^4K$
Manganate de potassium.		Eau.		Potasse.		Bioxyde de manganèse.		Permanganate de potassium.

Les matières organiques le détruisent immédiatement; aussi sa solution ne peut-elle être filtrée sur du papier.

Il se colore en rouge par les acides les plus faibles, même par l'acide carbonique, et se dédouble en

nant un sel manganeux et du permanganate de potassium :

$$5MnO^4K^2 + 4SO^4H^2 = SO^4Mn + 4(MnO^4K) + 3SO^4K^2 + 4H^2O$$

Manganate de potassium. — Acide sulfurique. — Sulfate manganeux. — Permanganate de potassium. — Sulfate de potassium. — Eau.

Par l'addition d'un alcali, le permanganate repassant l'état de manganate, la solution rouge redevient verte.

Ces changements de teintes, autrefois inexpliqués, valent fait donner au manganate le nom de *caméléon minéral*.

Malgré l'instabilité de la plupart des manganates, on est parvenu à préparer un sel stable, le manganate de baryum, d'une belle couleur verte et qui est employé dans l'impression des tissus.

436. ACIDE PERMANGANIQUE. — Le permanganate de potassium étant MnO^4K, l'acide permanganique serait MnO^4H, mais on ne peut isoler que son anhydride Mn^2O^7, liquide d'un beau rouge foncé, instable et qui n'a pas d'utilité.

Pour préparer le permanganate de potassium, on mêle 4 parties de bioxyde de manganèse avec 3 parties 1/2 de chlorate de potassium, on arrose le mélange avec 5 parties de potasse en dissolution concentrée, on dessèche la pâte, puis on la chauffe au rouge sombre dans un creuset de terre. La masse refroidie, reprise par l'eau, filtrée sur de l'amiante et concentrée, donne, par le refroidissement, des cristaux volumineux, d'un rouge violet, de permanganate de potassium.

Ce sel se dissout dans 15 à 16 parties d'eau froide; la solution est d'un pourpre magnifique. Elle abandonne facilement de l'oxygène à un très grand nombre

de corps en se décolorant et mettant en liberté du bioxyde de manganèse :

$2MnO^4K$	+	H^2O	=	$2MnO^2$	+	$2KHO$	+	O^3
Permanganate de potassium.		Eau.		Bioxyde de manganèse.		Potasse.		Oxygène.

Le permanganate est immédiatement détruit par les matières organiques qu'il oxyde : il ne peut être filtré sur du papier. Il suffit d'arroser une feuille de papier avec une solution de permanganate de potassium pour le voir se recouvrir d'une tache brune de bioxyde de manganèse.

Cette action oxydante fait employer le permanganate pour déceler, dans les eaux potables, la présence des matières organiques qui décolorent la solution violette de permanganate. On s'en sert pour purifier les eaux saumâtres et pour désinfecter les vases dont font usage les malades. Depuis quelque temps, il est employé pour le pansement des plaies fétides.

On peut le remplacer par le permanganate de sodium, qui se prépare plus économiquement, suivant un procédé dû à Tessié du Motay et qui consiste à diriger un courant d'air sur un mélange d'oxyde manganique et de soude chauffé à 400°.

Le permanganate de sodium sert à blanchir les tissus de chanvre et de lin.

Chauffé à 120° dans un courant de vapeur d'eau, il se décompose en dégageant de l'oxygène et laissant un mélange de soude et d'oxyde manganique propre à être de nouveau converti en permanganate de sodium. Ces réactions intéressantes permettent de réaliser la production économique de l'oxygène (Tessié du Motay).

437. **Chlorure manganeux** $MnCl^2 + H^2O$. — Le chlorure manganeux est le résidu de la préparation du

e. Débarrassé des métaux étrangers par plusieurs ristallisations, il est en prismes rectangulaires, rosés, renfermant une molécule d'eau. Sa solution, traitée par carbonate de sodium, donne un précipité blanc rose, soluble, de carbonate manganeux avec lequel on eut préparer les autres sels de manganèse.

rure de manganèse sert dans la teinture pour xyde manganique sur les tissus. On imprime du chlorure de manganèse, puis on passe un bain alcalin; le chlorure de manganèse, qui a ré dans la fibre, est décomposé et forme de l'hyte manganeux insoluble, intimement uni à la fibre, mi dans un bain oxydant de chlorure de chaux, passe l'hydrate manganeux de couleur brune. Le chlore de manganèse sert également à purifier le gaz éclairage, dont il fixe le carbonate et le sulfure d'ammonium.

Le *sulfate manganeux* cristallise au-dessous de 7° avec 7 molécules d'eau $SO^4Mn + 7H^2O$, comme le sulfate ferreux, avec lequel il est isomorphe.

438. CARACTÈRES DES SELS MANGANEUX. — Ils sont incolores ou rosés, fournissant des solutions légèrement rosées.

Le sulfhydrate d'ammoniaque y donne un précipité de sulfure couleur de chair. Calcinés dans un creuset avec un mélange de salpêtre et de carbonate de potasse, ils se convertissent en une masse verte de manganate de potassium. Chauffés avec du bioxyde de plomb et de l'acide azotique, leur solution se colore en cramoisi, par suite de la formation d'acide permanganique.

CHROME

439. Ce métal, dont le poids atomique est 52,2 et le symbole Cr, a été découvert en 1797 par Vauquelin. Il a été isolé sous forme de grains métalliques, d'un gris blanc, cassants, très durs. Il n'a aucun usage.

Comme le fer et le manganèse, il donne deux séries de combinaisons, les unes au *minimum*, renfermant l'atome Cr diatomique, les autres au *maximum*, dans lesquelles fonctionne un groupement hexatomique $(Cr^2)^{vi}$. Les combinaisons au minimum sont peu stables, et on ne connaît que l'hydrate chromeux CrO^2H^2, l'acétate, et le chlorure $CrCl^2$; elles se transforment facilement en combinaisons au maximum. Les sels chromeux et chromiques n'ont pas d'intérêt pratique.

La série des oxydes du chrome comprend :

L'oxyde chromique ou sesquioxyde de chrome..	Cr^2O^3
L'oxyde chromoso-chromique.....	Cr^3O^4
L'anhydride chromique.....	CrO^3
L'anhydride perchromique.....	Cr^2O^7

L'oxyde chromeux CrO n'a pas été isolé, mais on connaît l'hydrate CrO^2H^2, peu stable.

De toutes ces combinaisons, nous n'avons à étudier que l'oxyde chromique Cr^2O^3, son hydrate Cr^2O^3,H^2O, et le composé CrO^3, anhydride de acide chromique CrO^4H^2 auquel correspondent les chromates, sels d'une grande importance.

440. **Oxyde chromique** (*sesquioxyde de chrome*) Cr^2O^3. — C'est une poudre verte qui se produit par la calcination d'un mélange de bichromate de potassium et de fleur de soufre; il se forme de l'oxyde chromique et du sulfate de potassium, qui est enlevé par des lavages à l'eau :

$$Cr^2O^7K^2 + S = SO^4K^2 + Cr^2O^3$$

Bichromate de potassium. — Soufre. — Sulfate de potassium. — Oxyde chromique.

Il est amorphe, presque insoluble dans les acides ès une forte calcination, irréductible par l'hydro- ıe, réductible par le charbon à une température s élevée. Il est employé dans la peinture sur porce- ɜ.

441. HYDRATE CHROMIQUE. — L'hydrate chromique Cr^2O^3,H^2O constitue la belle couleur appelée *vert émeraude*, *vert Guignet* et qui, fabriquée depuis 1859, emplace les verts arsenicaux dans l'impression des issus et des papiers peints et la coloration des fleurs artificielles.

Il est d'une magnifique teinte, inaltérable à l'air, ne changeant pas de couleur à la lumière artificielle et d'une innocuité complète.

On le prépare en chauffant à 500° environ, dans un four à réverbère, un mélange de 3 parties d'acide borique et de 1 partie de bichromate de potassium. Il se produit ainsi un borate double de chrome et de potassium, qui, traité par l'eau, se décompose en borate acide de potassium soluble dans l'eau et en hydrate chromique.

442. **Acide chromique.** — Les chromates neutres répondent à la formule CrO^4M^2 et sont les analogues des ferrates et des manganates. L'acide chromique normal renferme CrO^4H^2, on donne ordinairement le nom d'acide chromique à l'anhydride CrO^3.

Il est en aiguilles d'un beau rouge cramoisi, qu'on obtient en ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique concentré (20 parties) à une solution froide de 1 partie de bichromate de potassium dans 10 parties d'eau. On

décante l'eau mère qui surnage les cristaux, et on les fait égoutter sur une plaque de porcelaine. Il est déliquescent, donnant une solution d'un rouge foncé et d'une saveur styptique. Chauffé à une température élevée, il se décompose en oxygène et en oxyde chromique :

$$\underset{\text{Anhydride chromique.}}{2CrO^3} = \underset{\text{Oxygène.}}{O^3} + \underset{\text{Oxyde chromique.}}{Cr^2O^3}$$

C'est un oxydant énergique, employé souvent dans les laboratoires : de l'alcool ou de l'éther versés sur de l'acide chromique s'enflamment immédiatement.

Il sert comme caustique en solution dans son poids d'eau distillée pour détruire les cors aux pieds et cautériser les végétations.

443. **Chromates.** — Les chromates de potassium fournissent les autres chromates par double décomposition. On obtient les premiers au moyen d'un minerai naturel de chrome, le fer chromé, que l'on fond avec le double de son poids d'un mélange à parties égales de salpêtre et de carbonate de potassium. On reprend la masse par l'eau, qui dissout du chromate neutre de potassium avec du silicate provenant de la silice contenue dans le minerai; on sursature la liqueur par l'acide azotique, qui précipite la silice et convertit le chromate neutre en bichromate. Celui-ci cristallise par évaporation de la liqueur. Pour le transformer en chromate neutre, avant d'évaporer la solution, on l'additionne de carbonate de potassium.

Le *chromate neutre de potassium* CrO^4K^2 est jaune, isomorphe avec le sulfate de potassium, soluble dans deux fois son poids d'eau à 15°, et possède un pouvoir colorant si intense qu'il communique une teinte jaune

fois son poids d'eau. Il sert à préparer le *de plomb* CrO^4Pb, jaune, insoluble, employé dans la peinture sous le nom de *jaune de chrome*. En teinture, on fixe le chromate de plomb sur les tissus en les passant successivement dans un bain d'acétate de plomb et de chromate de potassium.

Le *bichromate de potassium* $Cr^2O^7K^2$ est en cristaux prismatiques d'une belle couleur orangée, solubles dans 9 à 10 parties d'eau froide, et très solubles dans l'eau bouillante. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne du sulfate chromique, du sulfate potassique (qui se combinent pour donner l'alun de chrome, § 451) et de l'oxygène :

$$Cr^2O^7K^2 + 4SO^4H^2 = SO^4K^2 + (SO^5)^3(Cr^2)^{VI} + 4H^2O + O^3$$

Bichromate de potassium. — Acide sulfurique. — Sulfate de potassium. — Sulfate chromique. — Eau. — Oxygène.

Ce mélange d'acide sulfurique et de bichromate est usité comme oxydant.

En présence d'acide chlorhydrique, le bichromate met en liberté de l'acide chromique qui oxyde et détruit les matières colorantes; cette propriété le fait employer comme rongeur dans l'impression des indiennes.

444. CARACTÈRES DES CHROMATES. — Ils sont jaunes ou rouges; les chromates alcalins seulement sont solubles dans l'eau. Avec diverses solutions métalliques, ils donnent des précipités insolubles et colorés, jaunes avec les sels de plomb, d'un rouge clair avec les sels mercuriques, d'un rouge foncé avec les sels d'argent.

Les agents réducteurs, comme l'acide sulfhydrique, réduisent les chromates à l'état de sels chromiques verts.

COBALT. — NICKEL

445. Ces deux métaux se rapprochent du fer, du manganèse et du chrome, parce qu'ils fournissent des oxydes nickeleux NiO, nickelique Ni^2O^3, cobalteux CoO et cobaltique Co^2O^3, les uns analogues aux oxydes ferreux, manganeux FeO, MnO, etc., les autres aux oxydes ferrique Fe^2O^3, manganique Mn^2O^3. Les sels correspondant aux oxydes nickeleux et cobalteux ressemblent aux sels ferreux; mais ces métaux se distinguent des précédents, parce qu'ils ne donnent pas de sels au maximum correspondant aux oxydes Ni^2O^3 et Co^2O^3. Quand on traite ceux-ci par un acide, ils dégagent de l'oxygène et fournissent seulement des sels au minimum :

Co^2O^3	+	4HCl	=	$2CoCl^2$	+	$2H^2O$	+	O
Oxyde cobaltique.		Acide chlorhydrique.		Chlorure cobalteux.		Eau.		Oxygène.

Les sels de cobalt et de nickel sont donc ceux dans lesquels l'atome du métal est diatomique : $NiCl^2$, chlorure de nickel; SO^4Co, sulfate de cobalt, etc. On a préparé cependant un chlorure cobaltique $(Co^2)^{VI}Cl^6$ très peu stable.

Ces deux métaux se préparent, comme le fer, par la réduction de leurs oxydes au moyen de l'hydrogène. Comme lui, ils peuvent se forger à chaud et s'étirer en fils.

Dans la nature, on trouve le cobalt à l'état d'arséniure (smaltine), d'arséniosulfure (cobaltine), en Saxe, en Bohême et en Suède.

Le nickel s'extrait surtout de son arséniure, le kupfernickel ou nickeline, qui renferme aussi du cobalt.

Le *cobalt*, dont le poids atomique est 59 et le symbole Co, fournit des dérivés qui sont usités comme matières colorantes. Les silicates de cobalt sont d'un beau bleu; on les emploie dans la fabrication des verres, des porcelaines, des émaux. La calcination d'un mélange de phosphate de cobalt et d'alumine en gelée donne une substance colorante bleue, *bleu Thénard*. Le minerai de cobalt grillé, fondu avec du sable blanc et du carbonate de potassium, fournit un silicate double, le *smalt*, qui sert à l'azurage des papiers.

Le *chlorure de cobalt* $CoCl^2 + 6H^2O$ se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde. Lorsqu'on trace des caractères sur du papier avec la solution de ce chlorure, les caractères sont invisibles, mais ils apparaissent en bleu quand on chauffe le papier et disparaissent de nouveau par le refroidissement. La solution de chlorure de cobalt est employée comme *encre de sympathie*.

Le *nickel*, poids atomique 59, symbole Ni, forme avec le cuivre des alliages peu altérables à l'air et d'une belle couleur blanche se rapprochant de l'argent : tels sont le *maillechort* et l'alliage monétaire de la Belgique et de la Suisse. Les objets de cuivre et de fer recouverts de nickel présentent une grande inaltérabilité. On opère le nickelage par les procédés galvanoplastiques, en formant le bain avec une solution de sulfate double de nickel et d'ammonium parfaitement neutre.

446. Relations des métaux de la famille du fer. — En parlant de chacun de ces métaux, nous avons fait ressortir leurs relations. Ils ont pour caractères communs les analogies de leurs sels au minimum, qui se rapprochent de ceux du zinc et du magnésium, et l'existence d'oxydes de la formule générale M^2O^3; mais

ils se séparent en deux groupes. L'un, comprenant le fer, le chrome, le manganèse, renferme les métaux qui fournissent des sels au maximum et des dérivés oxygénés faisant fonction d'acides. Dans le groupe du nickel et du cobalt, ces deux propriétés manquent.

Ce tableau résume ces analogies et ces différences.

FeO Oxyde ferreux.	MnO Oxyde manganeux.	manque	CoO Oxyde cobalteux.	NiO Oxyde nickeleux.
FeO^2H^2 Hydrate ferreux.	MnO^2H^2 Hydrate manganeux.	Cr^2OH^2 Hydrate chromeux.	CoO^2H^2 Hydrate cobalteux.	NiO^2H^2 Hydrate nickeleux.
Fe^2O^3 Oxyde ferrique.	Mn^2O^3 Oxyde manganique.	Cr^2O^3 Oxyde chromique.	Co^2O^3 Oxyde cobaltique.	Ni^2O^3 Oxyde nickelique.
FeO^3 Anhydride ferrique (dans les ferrates).	MnO^3 Anhydride manganique (dans les manganates).	CrO^3 Anhydride chromique.	manque	manque
manque	Mn^2O^7 Anhydride permanganique.	Cr^2O^7 Anhydride perchromique.	id.	id.
id.	MnO^2 Bioxyde de manganèse.	manque	id.	id.
Fe^3O^4 Oxyde ferroso-ferrique.	Mn^3O^4 Oxyde manganoso-manganique.	Cr^3O^4 Oxyde chromoso-chromique.	Co^3O^4 Oxyde cobalto-cobaltique.	id.
$FeCl^2$ Chlorure ferreux.	$MnCl^2$ Chlorure manganeux.	$CrCl^2$ Chlorure chromeux.	$CoCl^2$ Chlorure cobalteux.	$NiCl^2$ Chlorure nickeleux.
$(Fe^2)^{VI}Cl^6$ Chlorure ferrique.	$(Mn^2)^{VI}Cl^6$ Chlorure manganique.	$(Cr^2)^{VI}Cl^6$ Chlorure chromique.	$(Co^2)^{VI}Cl^6$ Chlorure cobaltique (instable).	manque
$(Fe^2)^{VI}(SO^4)^3$ Sulfate ferrique.	$(Mn^2)^{VI}(SO^4)^3$ Sulfate manganique.	$(Cr^2)^{VI}(SO^4)^3$ Sulfate chromique.	manque	id.

ALUMINIUM

447. D'après sa chaleur spécifique, l'aluminium a pour poids atomique 27,5, son atome est représenté par le symbole Al. Comme le fer, le chrome et le manganèse, l'aluminium fournit un oxyde Al^2O^3 et des sels renfermant le groupement hexatomique $(Al^2)^{VI}$. Ces sels sont isomorphes avec les sels ferriques, manganiques, chromiques, et sont représentés par les mêmes formules générales :

$(SO^4)^3(Fe^2)^{VI}$	$(SO^4)^3(Al^2)^{VI}$
Sulfate ferrique.	Sulfate d'aluminium.

Le chlorure d'aluminium, d'après sa densité de vapeur, est $(Al^2)^V Cl^6$, de même que le chlorure ferrique est $(Fe^2)^{VI}Cl^6$. Les relations de l'aluminium avec les métaux du groupe du fer sont donc évidentes; mais ce qui le distingue de ces métaux et le fait placer dans un groupe à part, c'est que l'aluminium ne donne pas de sels analogues aux sels ferreux; il n'existe pas une seule combinaison dans laquelle fonctionne l'atome Al comme diatomique.

Les formules des composés de l'aluminium sont donc établies d'après la chaleur spécifique du métal, et les ressemblances de propriétés de ces sels avec les sels ferriques.

On ne saurait éloigner l'aluminium du fer, quoique jusqu'à présent on ne connaisse pas de combinaison où il soit diatomique. Ceci prouve qu'une classification des métaux fondée seulement sur leur atomicité ne saurait être adoptée absolument, car on devrait étudier à part les groupements hexatomiques Fe^2 *ferricum*, Mn^2 *manganicum*, Cr^2 *chromicum*, Al^2 *aluminium*

et ainsi scinder en deux parties l'histoire du fer, du manganèse et du chrome.

448. *Extraction et propriétés.* — L'aluminium à l'état d'oxyde ou de silicate est très répandu dans la nature; les argiles sont des silicates d'aluminium plus ou moins purs. Néanmoins, le métal n'a été isolé qu'en 1827, par Wœhler : en effet, l'oxyde d'aluminium ou alumine n'est pas réductible par le charbon, ce qui l'éloigne des métaux du groupe du fer et le rapproche du magnésium.

Wœhler n'obtint l'aluminium qu'à l'état de petits globules mélangés de métaux étrangers. H. Deville, le premier, prépara l'aluminium pur et reconnut que ses propriétés en font un métal usuel.

L'aluminium se produit par la réduction au moyen du sodium, du chlorure double d'aluminium et de sodium; cette réduction se fait au rouge, en présence d'un excès de chlorure de sodium et de fluorure double d'aluminium et de sodium ou *cryolithe*, qui servent de fondants.

Il est d'un blanc bleuâtre, très léger. Sa densité, égale à 2,5, n'est pas supérieure à celle de la porcelaine. Il est très malléable, ductile, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il fond à une température intermédiaire entre celles de la fusion du zinc et de l'argent. Il est inaltérable à l'air aux plus hautes températures; il n'est pas attaqué par l'eau et l'hydrogène sulfuré, et ne l'est que faiblement par l'acide azotique et l'acide sulfurique. Il est dissous facilement par l'acide chlorhydrique.

Les solutions alcalines de potasse ou de soude le dissolvent à l'ébullition en le transformant en oxyde, soluble dans les alcalis.

Grâce aux travaux de Deville, l'aluminium est de-

venu un métal usuel dont on fait des bijoux, des objets d'ornement, des montures de lorgnettes, des longues-vues, des instruments de chirurgie. Bien qu'il soit quatre fois moins dense que l'argent, il offre la même résistance sous le même volume, et par conséquent avec un poids quatre fois moindre.

Allié au cuivre (90 à 95 p. 100 de cuivre, 10 à 5 p. 100 d'aluminium), il donne le bronze d'aluminium, de l'aspect de l'or, malléable, très dur, et se prêtant à la fabrication des objets d'orfèvrerie, des canons de pistolet, des coussinets de machines, des casques, des cuirasses. Le bronze d'aluminium a été obtenu par M. Debray.

449. **Oxyde d'aluminium** (*alumine*) Al^2O^3. — L'alumine, anhydre ou hydratée, forme différents minéraux. Anhydre, incolore et cristallisée, c'est le *corindon*. Colorée par des oxydes étrangers, elle constitue le *rubis oriental*, rouge de feu, le *saphir*, qui est bleu, et l'*améthyste orientale*, qui est violette.

L'*émeri* est une variété de corindon amorphe, opaque et mélangé d'oxyde de fer. Sa dureté le fait employer pour user et polir le fer, les cristaux, le verre, les glaces, l'acier; le papier dit *de verre* est un papier recouvert de colle forte et saupoudré d'émeri.

Il existe divers hydrates d'alumine; l'un d'eux, la *bauxite* $Al^2O^3,2H^2O$, se trouve en abondance dans le département du Var; il présente l'aspect d'une argile plus ou moins mélangée d'oxyde de fer. La bauxite sert à préparer le chlorure double d'aluminium et de sodium (§ 448). Par l'addition de l'ammoniaque à une solution de sulfate d'aluminium, on obtient un autre hydrate d'alumine $Al^2O^3,3H^2O$.

On prépare l'alumine anhydre et amorphe en calcinant le sulfate double d'ammonium et d'aluminium ou

alun ammoniacal. Le sulfate d'ammonium se volatilise et le sulfate d'aluminium se décompose en laissant un résidu d'alumine pure.

Ebelmen a reproduit le corindon en chauffant à la température d'un four à porcelaine de l'alumine amorphe et de l'acide borique. Celui-ci commence par dissoudre l'alumine, puis il se volatilise en laissant de l'alumine cristallisée. Si l'on ajoute un peu d'oxyde de chrome, on obtient le rubis.

L'alumine anhydre et pure Al^2O^3 est une poudre blanche, légère, sans odeur ni saveur, happant à la langue, ne fondant qu'au chalumeau au gaz oxyhydrique. Elle est indécomposable par la chaleur, irréductible par le charbon et l'hydrogène. C'est une base faible, donnant avec les acides les sels d'aluminium correspondants, mais elle se dissout également dans les bases pour former des aluminates, en se comportant comme un acide très faible. L'*aluminate de potassium* renferme $Al^2O^4K^2 + 3H^2O$.

Quand elle a été soumise à une forte calcination, l'alumine est attaquée très difficilement par les acides et par les alcalis.

Modérément calcinée, elle condense l'humidité à un haut degré, et, quand on la laisse refroidir dans un air humide, elle peut absorber jusqu'à 15 pour 100 de son poids d'eau, qu'elle ne perd ensuite qu'au rouge. Cette propriété de retenir l'eau appartient également aux silicates d'alumine (argiles); elle explique l'influence salutaire que les portions argileuses du sol exercent sur les terres arables, en leur permettant de résister à la sécheresse et de conserver l'humidité nécessaire à la végétation.

L'alumine hydratée a une grande affinité pour les matières colorantes; elle s'y combine en donnant des

précipités insolubles dans l'eau, appelés *laques*. Si l'on chauffe de l'alumine en gelée avec une solution de cochenille, elle enlève à la solution toute la matière colorante. Cette propriété de l'alumine est utilisée par les peintres, les teinturiers, les imprimeurs sur étoffes.

450. **Chlorure d'aluminium.** — L'acide chlorhydrique dissout l'alumine gélatineuse; la solution renferme du chlorure d'aluminium qu'on ne peut isoler par évaporation de la liqueur; pendant la concentration, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se sépare de l'alumine hydratée. Par ce caractère, le chlorure d'aluminium se rapproche du chlorure de magnésium. On obtient le chlorure d'aluminium anhydre Al^2Cl^6 en mélangeant de l'alumine avec du noir de fumée et de l'huile de manière à obtenir une pâte molle que l'on calcine, puis que l'on chauffe au rouge dans un courant de chlore. Le chlorure d'aluminium se condense en une matière blanche, cristalline, fusible et volatile.

On prépare le *chlorure double de sodium et d'aluminium* $Al^2Cl^6,2NaCl$ en traitant de même, par le chlore au rouge, une pâte formée d'alumine, de noir de fumée et de chlorure de sodium. Ce chlorure double se sublime en masses compactes et se condense dans des récipients en terre; il sert à l'extraction de l'aluminium.

451. **Sulfate d'aluminium** $(SO^4)^3(Al)^{2vi} + 18H^2O$. — Il se prépare facilement par l'action de l'acide sulfurique sur le kaolin (silicate d'alumine) ou sur la bauxite, alumine hydratée naturelle. Il cristallise difficilement en lamelles minces, flexibles, solubles dans deux parties d'eau froide, d'une saveur acide astringente. Calciné, il se décompose en laissant un résidu d'alumine anhydre.

Il sert en teinture comme mordant et est employé pour le collage des papiers peints.

452. **Alun.** — L'alun est un *sulfate double d'aluminium et de potassium*, qui cristallise avec 24 molécules d'eau :

$$(SO^4)^3Al^2,SO^4K^2,24H^2O.$$

On appelle aussi *aluns*, d'une façon générique, des sels présentant la même constitution et dont nous parlerons plus loin (§ 453).

L'alun ordinaire, ou alun de potassium, était autrefois fabriqué dans le Levant au moyen d'un minéral, l'*alunite*, renfermant 57 p. 100 d'alun combiné à un excès d'alumine hydratée, ce qui le rend insoluble. Cette fabrication avait lieu aux environs de Rocca, aujourd'hui Édesse; de là le nom d'*alun de roche*. Au XV^e^ siècle, un Génois, Jean de Castro, ayant découvert des gisements d'alunite aux environs de Tolfa, près de Rome, y créa la fabrication de l'alun, qui fut alors appelé *alun de Rome*. Pour transformer l'alunite en alun, il suffit de la calciner modérément, de reprendre par l'eau et de faire cristalliser.

On prépare aussi l'alun en mélangeant des solutions de sulfate d'aluminium et de sulfate de potassium et concentrant la liqueur.

L'alun pur cristallise en octaèdres volumineux; lorsqu'il renferme un peu de sulfate d'aluminium basique, il est cristallisé en cubes ; tel est l'alun de Rome, qu'on préfère dans le commerce, parce qu'il est exempt de sulfate de fer. On transforme l'alun ordinaire en alun de Rome par l'addition de deux ou trois centièmes de carbonate de sodium, qui précipite tout le fer et amène la formation d'un peu de sous-sulfate d'aluminium.

Les cristaux d'alun s'effleurissent à l'air, mais seulement à leur surface. Leur saveur est fortement astringente.

100 parties d'eau dissolvent 3,29 d'alun à 6° et 347 à 100°. La solution rougit le papier de tournesol.

L'alun fond à 92°; plus fortement chauffé, il perd ses 24 molécules d'eau. Pendant qu'on le chauffe, il se boursoufle et finit par se prendre en une masse blanche spongieuse, anhydre. L'alun déshydraté est appelé *alun calciné*.

L'alun sert en teinture comme mordant. On l'emploie pour clarifier les eaux bourbeuses : le carbonate calcaire des eaux précipite une petite quantité de sulfate d'aluminium basique qui se sépare à l'état gélatineux en entraînant les parties solides en suspension dans l'eau.

Ingéré à l'intérieur, il est toxique à doses élevées. On ne le prescrit qu'à l'extérieur, comme astringent, pour combattre les inflammations de l'arrière-bouche, les aphtes, etc.; c'est un excellent hémostatique auquel l'*eau de Pagliari*, vantée contre les hémorrhagies, doit ses propriétés.

453. **Aluns.** — Le sulfate d'aluminium se combine également aux sulfates des métaux du groupe de potassium, sodium, ammonium, césium et rubidium, en donnant des combinaisons cristallisées en octaèdres comme l'alun et renfermant 24 molécules d'eau. Ces corps portent le nom générique d'aluns :

$(SO^4)^3(Al^2)^{VI},SO^4(AzH^4)^2 + 24H^2O$
Alun ammoniacal.

$(SO^4)^3(Al^2)^{VI},SO^4Na^2 + 24H^2O$
Alun sodique.

$(SO^4)^3(Al^2)^{VI},SO^4Rb^2 + 24H^2O$
Alun de rubidium.

En outre, nous savons que les sels au maximum de fer, de chrome et de manganèse sont analogues aux sels d'aluminium. Aussi les sulfates ferrique, chromique, manganique peuvent remplacer le sulfate d'aluminium dans ses combinaisons avec les sulfates de potassium, de sodium, d'ammonium et de rubidium, pour donner des corps du même type que l'alun ordinaire, cristallisant comme lui en octaèdres avec 14 molécules d'eau; tels sont :

$$(SO^4)^3(Cr^2)^{VI},SO^4K^2 + 24H^2O$$

Alun chromico-potassique.

$$(SO^4)^3(Fe^2)^{VI},SO^4Na^2 + 24H^2O$$

Alun ferrico-sodique, etc.

Les aluns peuvent donc être tous représentés par la formule générale suivante, dans laquelle R est du fer, du chrome, du manganèse ou de l'aluminium, et M du potassium, du sodium, de l'ammonium ou du rubidium :

$$(SO^4)^3(R^2)^{VI},SO^4M^2 + 24H^2O.$$

Tous les aluns que peuvent fournir les métaux précédents sont indiqués au moyen de cette formule.

454. Caractères des sels d'aluminium. — L'ammoniaque, les alcalis et les carbonates alcalins y donnent un précipité blanc; avec la potasse et la soude, le précipité se dissout dans un excès de réactif. L'hydrogène sulfuré ne produit aucune réaction; le sulfhydrate d'ammoniaque agit comme l'ammoniaque en précipitant de l'alumine gélatineuse.

Tous les composés d'aluminium chauffés avec de l'azotate de cobalt se colorent en bleu.

455. **Argiles, poteries, verres.** — Les feldspaths

sont des roches formées de silicates complexes d'aluminium, de potassium, de sodium, de calcium et de fer. Sous l'influence des agents atmosphériques, ces roches se désagrègent et se décomposent en silicates solubles que les eaux entraînent, et en silicates d'alumine plus ou moins mélangés de substances étrangères.

Ces silicates d'alumine sont les *argiles*, si répandues à la surface du sol. Ce qui caractérise les argiles, c'est qu'elles forment avec l'eau une pâte maniable, devenant dure et résistante par l'action du feu. C'est en façonnant ces pâtes d'argile, et les soumettant à la cuisson, qu'on fabrique les objets désignés sous le nom générique de *poteries*. La qualité des poteries dépend de la composition différente des argiles et de leur mode de cuisson.

Les argiles à poteries sont divisées en *argiles plastiques*, qui sont infusibles et dont la plus pure, le *kaolin*, sert à fabriquer la porcelaine, et en *argiles figulines*, fusibles, renfermant une plus forte proportion de silice, et souvent mélangées de silicate calcaire et d'oxyde de fer; elles servent à faire les poteries communes, les tuiles et les briques.

Les argiles éprouvent par la cuisson un retrait qui tend à déformer les vases façonnés. Dans la fabrication des poteries, on les mélange avec des substances dites *dégraissantes* qui diminuent leur plasticité et rendent le retrait moins considérable; ce sont les os calcinés, le quartz, le feldspath, la craie, etc.

En outre, les vases de terre sont poreux. On les rend imperméables en les recouvrant d'un vernis, l'*émail* ou *couverte*. Dans les poteries très grossières, le vernis est un silicate de plomb mélangé de litharge (§ 353); pour les faïences, l'émail s'obtient en trempant les

pièces dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'étain, et les soumettant à la cuisson après dessiccation : il se forme alors sur la pièce un stannate de plomb qui constitue la couverte imperméable. Pour la porcelaine, l'émail est fait avec du feldspath, silicate complexe, fusible à une température un peu inférieure à celle qui est nécessaire pour la cuisson de la porcelaine.

Outre les argiles à poteries, il s'en trouve de riches en oxyde de fer : ce sont les *ocres*, jaunes ou rouges suivant que l'oxyde de fer est hydraté ou anhydre.

L'émail de la porcelaine formé par le feldspath renferme, outre le silicate d'alumine, des silicates de potasse et de chaux; il est translucide. Lorsque ces derniers silicates prédominent et que celui d'alumine n'y est qu'en petite quantité, la matière est plus facilement fusible, transparente après fusion, et constitue alors le *verre*. Le verre à bouteille, en effet, est fabriqué avec du sable ferrugineux, de l'argile jaune et du carbonate de potassium impur fourni par les cendres de bois; ce sont les silicates de fer qui le colorent. Il renferme :

Silice	45,6
Potasse	6,1
Chaux	28,1
Alumine	14,0
Oxyde ferrique	6,2

Mais les verres plus purs s'éloignent encore plus de la composition de l'émail de la porcelaine; ils ne renferment que très peu d'alumine et sont essentiellement formés de silicates de potasse et de chaux ou de soude et de chaux. Le *cristal*, le *flint-glass* plus réfringent employé dans les instruments d'optique, sont des silicates de potasse et de plomb. Le *crown-glass*, verre

très pur, qui entre aussi dans la confection des instruments d'optique, est un silicate de potasse et de chaux. La composition des principaux verres est donnée dans le tableau suivant :

	Verre de Bohême.	Crown-glass.	Verre à glace.	Verre à vitres.	Cristal.	Flint-glass.
Silice.....	76	62,8	76,00	69,65	61	42,5
Potasse.....	15	22,1	»	»	6	11,7
Soude.....	»	»	17,50	15,22	»	»
Chaux.....	8	12,5	3,75	13,31	»	»
Alumine.....	1	2,0	2,75	1,02	»	1,0
Oxyde de plomb.	»	0,6	»	»	33	43,0

Le stras, inventé par Georges-Frédéric Stras, bijoutier à Paris (né en 1700, mort en 1773), est un verre très riche en oxyde de plomb, fortement réfringent, d'une grande pureté. Par la taille, on lui communique des feux qui imitent ceux du diamant. Coloré avec des oxydes métalliques, il sert à faire des imitations de pierres précieuses.

CHAPITRE XXI

OR. — PLATINE. — ÉTAIN. — ANALYSE MINÉRALE

Or. — Alliages d'or. — Pourpre de Cassius. — Dorure.
Platine. — Chlorures de platine.
Etain. — Oxydes, chlorures, sulfures.
Classification des métaux. — Principes de l'analyse minérale et recherche des poisons métalliques.

OR

456. Très répandu dans la nature, l'or ne s'y trouve cependant qu'en petites quantités. On le rencontre à l'état natif dans les sables d'alluvions anciennes ou dans des roches quartzeuses. Quelquefois il est allié à de l'argent, du palladium, de l'iridium, du tellure; l'or brut de la Californie renferme 1 pour 100 d'iridium. Certaines rivières charrient de l'or : tels sont en France le Rhin, le Rhône, la Garonne; mais la proportion d'or est tellement minime dans ces rivières que l'extraction en est à peine rémunératrice. Ainsi, pour obtenir 1 kilogramme d'or des alluvions du Rhin, il faut laver 7 millions de kilogrammes de sable. Les dépôts sablonneux de l'Oural sont 2300 fois plus riches.

L'extraction de l'or des dépôts arénacés se fait par des lavages qui enlèvent les particules terreuses plus légères; les paillettes d'or encore mélangées de sable sont amalgamées avec 6 fois environ leur poids de mer-

cure : on recueille l'amalgame liquide, on l'exprime dans des peaux de chamois pour expulser l'excès de mercure, et l'on recueille un amalgame solide qui est soumis à la distillation. En Californie et en Australie, pour l'exploitation de roches quartzeuses très dures, on se sert de machines qui broient le minerai, le lavent et l'amalgament du même coup.

L'or renferme toujours un peu d'argent, dont on le purifie par *affinage*. On opère l'affinage en traitant l'or dans des vases en platine par l'acide sulfurique concentré et bouillant : il se produit du sulfate d'argent qui reste en dissolution, tandis que l'or n'est pas attaqué. On étend la dissolution d'eau, on laisse déposer l'or et on le fond en lingots. Quant à la solution de sulfate d'argent, elle est traitée par des lames de cuivre qui précipitent tout l'argent, en passant elles-mêmes à l'état de sulfate de cuivre que l'on isole par concentration et qui est livré au commerce.

L'or est d'un beau jaune, d'un éclat remarquable; c'est le plus ductile et le plus malléable des métaux. Il se réduit en feuilles de 1 dix-millième de millimètre, qui laissent passer une lumière verte. Un gramme d'or peut être étiré en un fil atteignant une longueur de plus de 3000 mètres. Il fond vers 1200° et, par un refroidissement lent, cristallise en octaèdres. Sa densité est de 19,5; c'est, avec le platine, le plus lourd de tous les métaux. Son inaltérabilité par les agents chimiques, sa malléabilité et sa ductilité en font le métal le plus précieux. Il n'est attaqué par aucun métalloïde, excepté le chlore et le brome; il résiste à l'action des acides et des alcalis; l'eau régale seule le dissout, parce que c'est une source de chlore.

Son poids atomique est 197, et son symbole Au (de *Aurum*).

457. **Alliages d'or.** — L'or, pour être converti en monnaies et en bijoux, doit être allié au cuivre, parce qu'il ne présente pas une assez grande dureté quand il est pur. Les alliages d'or adoptés en France sont faits dans les proportions suivantes :

	Or.	Cuivre.
Monnaie.....	900	100
Médailles.....	916	84
Vaisselle.....	920	80
	840	160
	750	250
Bijoux.....	750	250

L'or qui renferme du cuivre est plus rouge que l'or pur : allié à l'argent, il prend une teinte jaune plus pâle. En fabriquant des alliages avec des proportions diverses d'argent et de cuivre, on peut varier les teintes des bijoux d'or.

458. *Pourpre de Cassius.* — Par l'addition d'un mélange de chlorure stanneux et de chlorure stannique à une solution de chlorure d'or $AuCl^3$, on obtient un précipité pourpre appelé *pourpre de Cassius*, qui a la propriété de colorer le verre et l'émail en un rouge magnifique, et qui est employé pour la fabrication des verres-rubis et pour la peinture sur porcelaine. Le pourpre de Cassius a été longtemps considéré comme un stannate d'or; mais, d'après les dernières recherches de M. Debray, ce serait une laque d'acide stannique colorée par de l'or très divisé.

459. Les solutions d'or se reconnaissent à ce que le métal est précipité par les matières organiques, par le zinc, le cuivre, le sulfate ferreux et l'acide oxalique. La réaction la plus caractéristique est la formation du pourpre de Cassius par l'addition d'un mélange de chlorure stanneux et de chlorure stannique.

460. Dorure. — La dorure est l'art de recouvrir d'or, pour les protéger contre l'action des agents chimiques, les métaux ou les alliages altérables, comme l'argent, le cuivre, le bronze.

Le plus ancien procédé est celui de la *dorure au mercure;* il consiste à recouvrir les pièces, bien décapées et préalablement trempées dans l'azotate de mercure, d'une couche d'amalgame d'or. Les pièces sont ensuite chauffées pour volatiliser le mercure, et restent couvertes d'une couche d'or à laquelle on donne de l'éclat par le polissage. La dorure au mercure est une industrie des plus dangereuses, amenant rapidement l'intoxication mercurielle.

Les nouveaux procédés de dorure l'ont presque entièrement remplacée.

Dans la *dorure au trempé* ou *par immersion*, on trempe les objets bien décapés dans un bain d'azotate de mercure, puis on les immerge après le lavage dans un bain bouillant de chlorure d'or et de carbonate de potassium, où ils restent une demi-minute. Ce procédé n'exerce aucune influence fâcheuse sur la santé des ouvriers, mais il ne permet de déposer qu'une couche mince d'or.

La *dorure galvanoplastique* fournit sur la pièce un dépôt aussi épais que l'on veut, et elle est d'une innocuité complète.

On prépare un bain formé de cyanure d'or et de cyanure de potassium; on y plonge les objets, qui sont mis en communication avec le pôle négatif d'une pile dont le pôle positif est terminé par une lame d'or. Le courant électrique décompose le cyanure d'or; le métal se porte au pôle négatif sur l'objet, et le cyanogène, se rendant au pôle positif formé par la lame d'or, lui enlève une quantité correspondante de métal pour

régénérer du cyanure d'or, de telle sorte que le bain présente toujours une composition constante. La perte de poids de la lame d'or est égale à la quantité de métal qui s'est fixé sur l'objet; cette dernière quantité est donc facilement connue par une pesée de la lame.

Les procédés de dorure au trempé et par la galvanoplastie s'appliquent également à l'argenture.

PLATINE

461. Le platine, poids atomique 198, symbole Pt, longtemps confondu avec l'argent (*platina* ou *petit argent*, de l'espagnol *plata*, argent), se trouve toujours à l'état natif, mélangé avec des métaux étrangers, or, fer, cuivre, iridium, palladium, ruthénium, etc. On le rencontre dans les sables d'alluvions anciennes à la Nouvelle-Grenade, en Californie et surtout dans l'Oural.

On enlève l'or au minerai de platine en le traitant par le mercure, qui s'empare de l'or, puis on le dissout dans l'eau régale, on étend d'eau et l'on ajoute du chlorure d'ammonium à la liqueur filtrée. Il se précipite un chlorure double d'ammonium et de platine qui, par la calcination, laisse un résidu spongieux de platine.

Longtemps on a travaillé le platine en le comprimant à l'état spongieux et le martelant au rouge blanc, de manière à en souder toutes les parties. MM. H. Deville et Debray ont réussi à le fondre en le chauffant à l'aide du chalumeau à gaz oxyhydrique, dans un creuset formé de chaux vive.

La fusion de 1 kilogramme de platine consomme 50 à 60 litres d'oxygène et le double à peu près de gaz d'éclairage.

Le platine se rapproche de l'argent par sa couleur

et son éclat; il est mou, très malléable, très ductile et très tenace. La température de sa fusion est de 2200° environ. Il se ramollit avant de fondre et peut se souder à lui-même comme le fer. Sa densité, plus élevée que celle de l'or, est de 21,5. Il est peu dilatable; aussi l'emploie-t-on à la fabrication des étalons des poids et mesures.

La *mousse* ou *éponge de platine* est le métal spongieux obtenu par la calcination du chlorure de platine et d'ammonium. Le *noir* de platine est du platine très divisé qui se précipite par l'action d'une lame de zinc sur une solution de chlorure. La mousse et le noir de platine déterminent diverses réactions sans y prendre part; ainsi l'hydrogène et l'oxygène se combinent directement à la température ordinaire, le gaz sulfureux et l'oxygène se combinent au rouge quand ils se rencontrent en présence de mousse de platine.

Ces divers phénomènes sont dus à ce que le platine, très divisé, possède la propriété de condenser les gaz avec dégagement de chaleur : le noir de platine, par exemple, condense plusieurs centaines de fois son volume d'oxygène. Par cette condensation, les gaz se trouvent dans des conditions favorables pour réagir les uns sur les autres et se combiner.

Le platine n'est oxydable à aucune température. Il se combine au charbon, au bore, au silicium, au phosphore et à l'arsenic, et à plusieurs métaux. Il ne faut donc pas se servir de creusets de platine pour chauffer ces différents corps, ainsi que le zinc, le plomb et l'étain.

Il est inattaquable par les acides et se dissout seulement dans l'eau régale.

Il est employé à fabriquer des vases et des alambics pour la concentration et la distillation de l'acide sulfu-

rique, des capsules pour l'affinage de l'or ; il sert dans les laboratoires sous forme de fil, de capsules ou de creusets.

Il forme deux oxydes, l'oxyde platineux PtO et l'oxyde platinique, et deux chlorures, $PtCl^2$ et $PtCl^4$. Ce dernier, *tétra-chlorure de platine* ou *chlorure platinique*, se prépare par la dissolution du platine dans l'eau régale et l'évaporation de la liqueur. C'est une masse rougeâtre, cristalline, déliquescente, dont la solution est orange.

Il fournit avec les sels d'ammonium et de potassium des sels doubles, qui se précipitent en octaèdres réguliers microscopiques. Comme le sel double de platine et de sodium est soluble, le chlorure de platine permet de séparer la potasse de la soude. On l'emploie également dans l'analyse pour doser l'ammoniaque des sels ammoniacaux.

ÉTAIN

462. Les principaux gisements d'étain sont en Cornouailles, à Malacca, à Banca, au Chili. On l'extrait du bioxyde naturel, la *cassitérite*, ainsi appelée du nom que les anciens donnaient à l'étain (κασσιτερος, étain). Ils nommaient îles Cassitérides la presqu'île de Cornouailles, où ils recueillaient ce corps.

Le minerai est broyé, lavé et fondu avec du charbon qui le réduit et met l'étain en liberté. On le purifie en utilisant sa facile fusibilité.

L'étain impur est chauffé dans un four incliné, à une température peu supérieure à celle de sa fusion ; il fond, s'écoule au dehors, tandis que les métaux étrangers, peu fusibles, restent sur la sole du four.

Son symbole est Sn, et son poids atomique est de 118.

Il est d'un blanc d'argent, mou, très malléable, peu tenace, car un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 24 kilogrammes. Sa texture est cristalline; quand on plie une barre d'étain, elle fait entendre un son particulier, appelé cri de l'étain. dû à la rupture des cristaux. Il est sonore. Par le frottement, il acquiert une odeur caractéristique.

Il fond à 228° et cristallise par le refroidissement; sa densité est de 7,285.

L'étain ne peut être réduit en poudre par le pilon; on l'obtient à l'état pulvérulent en versant l'étain fondu dans une boîte enduite de craie, et agitant vivement la boîte pendant le refroidissement.

A la température ordinaire, l'étain ne s'oxyde pas sensiblement; à une température élevée, il se convertit en oxyde stanneux SnO, puis en oxyde stannique SnO^2.

L'acide sulfurique l'attaque à peine; l'acide azotique l'attaque vivement et le transforme en acide métastannique $Sn^2O^{11}H^2$, poudre blanche, insoluble.

Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, au soufre, et s'allie à un grand nombre de métaux.

463. L'étain, allié au plomb, sert à confectionner un grand nombre d'objets, cuillers, flambeaux, vaisselle, robinets de fontaine, capsules de bouteilles, feuilles pour envelopper le chocolat, le thé, le café, etc. Pour les vases destinés aux usages culinaires, la proportion de plomb ne doit pas dépasser 10 pour 100.

La soudure des plombiers renferme 1 partie d'étain et 2 de plomb. L'amalgame d'étain constitue le tain, destiné à l'étamage des glaces. Enfin, on recouvre d'étain le cuivre et le fer pour les préserver de l'oxydation; le fer-blanc n'est autre chose que du fer étamé. (Voyez CUIVRE et FER.)

L'étain ne fournit aucune combinaison à l'art médi-

cal. Réduit en poudre, il a été préconisé contre le tænia; aujourd'hui, il est à peu près abandonné.

464. **Oxydes d'étain.** — L'*hydrate stanneux* SnO^2H^2 est un précipité blanc que fournit l'addition de l'ammoniaque au chlorure stanneux $SnCl^2$; par la dessiccation, il se convertit en anhydride ou *oxyde stanneux* SnO, poudre noire ou d'un brun olive. L'un et l'autre sont sans usage. Ils se comportent comme un hydrate et un oxyde métallique et fournissent avec l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, des sels définis qui n'ont pas reçu d'application.

L'*oxyde stannique*, *bioxyde d'étain* ou *anhydride stannique* SnO^2, constitue la cassitérite ou minerai d'étain. Il se produit aussi par la calcination de l'étain au contact de l'air. C'est une poudre jaune appelée *potée d'étain* par les faïenciers, qui s'en servent pour la fabrication de l'émail.

Le bioxyde d'étain est l'anhydride de l'*acide stannique* SnO^3H^2, poudre blanche qu'on prépare en précipitant le chlorure stannique $SnCl^4$ par l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Chlorure stannique.}}{SnCl^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{4AzH^3} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{4AzH^4Cl} + \underset{\text{Acide stannique.}}{SnO^3H^2}$$

Les stannates alcalins sont solubles; le stannate de sodium renferme $SnO^3Na^2,3H^2O$. Les autres stannates sont peu solubles ou insolubles. Le stannate de plomb constitue l'émail des faïences ordinaires.

On désigne sous le nom de *pink-color* un stannate de chrome, de chaux et de potasse employé dans la peinture de la faïence et qui donne, après la cuisson, une couleur rouge de sang.

La *laque minérale* est un stannate de chrome et de

potasse de couleur violette usité pour la fabrication de papiers peints et la décoration de la porcelaine.

L'acide métastannique, produit de l'action de l'acide azotique sur l'étain, est inusité.

465. **Chlorures d'étain.** — Le *chlorure stanneux* ou *bichlorure d'étain* $SnCl^2$ [1] se prépare par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sur l'étain. Il est cristallisé. Le sel d'étain de l'industrie est du chlorure stanneux hydraté, renfermant $SnCl^2,2H^2O$, qu'on obtient en dissolvant à chaud de l'étain granulé dans de l'acide chlorhydrique concentré. Quand la solution marque 70° Baumé, elle se prend par le refroidissement en une masse cristalline, formée de petites aiguilles.

Le chlorure stanneux est un réducteur énergique qui enlève l'oxygène et le chlore à un grand nombre de combinaisons. Ajouté à une solution de chlorure mercurique $HgCl^2$, il s'empare d'une partie de son chlore pour passer à l'état de chlorure stannique et le convertit en chlorure mercureux ou calomel Hg^2Cl^2.

$SnCl^2$	+	$2HgCl^2$	=	Hg^2Cl^2	+	$SnCl^4$
Chlorure stanneux.		Chlorure mercurique.		Chlorure mercureux.		Chlorure stannique.

C'est en raison de cette propriété qu'il est employé par les indienneurs pour former des dessins blancs sur les étoffes teintes au moyen du sesquioxyde de fer ou de manganèse. En imprimant du chlorure stanneux sur des étoffes ainsi colorées, on fait passer l'oxyde métallique à l'état de chlorure soluble dans l'eau et

1. Il est appelé communément protochlorure d'étain par les chimistes qui, donnant à l'étain le poids atomique 59, représentent le chlorure stanneux par la formule SnCl et appellent *bichlorure* le chlorure stannique, représenté alors par la formule $SnCl^2$.

qu'on enlève par des lavages. Il est à remarquer que cette réduction s'exerce surtout en présence d'acide chlorhydrique; elle est représentée par l'équation :

$$Mn^2O^3 + SnCl^2 + 6HCl = SnCl^4 + 2MnCl^2 + 3H^2O$$

Sesquioxyde de manganèse. — Chlorure stanneux. — Acide chlorhydrique. — Chlorure stannique. — Chlorure manganeux. — Eau.

Le *chlorure stannique* ou *tétrachlorure d'étain* $SnCl^4$ est un liquide jaunâtre, fumant à l'air; il se prépare par l'action du chlore sec en excès sur de l'étain légèrement chauffé.

Dans l'industrie, on désigne sous le nom de *composition d'étain* un hydrate $SnCl^4,3H^2O$ qui se produit par l'action du chlore sur une solution de bichlorure $SnCl^2$. Cet hydrate est en masses amorphes, déliquescentes; il est employé comme mordant dans la teinture des laines et des cotons.

466. **Sulfures d'étain.** — A l'oxyde stanneux correspond un *sulfure stanneux* SnS, de couleur brun foncé, qui est inusité, et à l'oxyde stannique un *sulfure stannique* SnS^2.

Le sulfure stannique se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de tétrachlorure d'étain; il est d'un jaune pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Le sulfure stannique préparé par voie sèche est appelé *or mussif*. On chauffe lentement au rouge sombre un mélange formé de 12 parties d'étain, 6 parties de mercure, 7 parties de soufre et 1 partie de chlorure d'ammonium. Il se sublime du sulfure de mercure, du chlorure de mercure, du chlorure d'étain et du sel ammoniac, tandis qu'il reste au fond du matras des paillettes hexagonales, d'un jaune d'or, douces au tou-

cher, d'or mussif. L'or mussif résiste à l'action de l'acide chlorhydrique.

Il sert à bronzer le bois et à enduire les coussins des machines électriques.

467. *Caractères des combinaisons d'étain.* — Les *sels stanneux* sont décomposés par un grand excès d'eau en sous-sels blancs qui se précipitent. L'ammoniaque, les carbonates alcalins, la potasse et la soude en séparent de l'hydrate stanneux blanc : la potasse et la soude en excès redissolvent cet hydrate.

Avec l'hydrogène sulfuré, ils donnent du sulfure stanneux brun, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Leur solution additionnée de sublimé corrosif (chlorure mercurique) se réduit en donnant un précipité blanc de calomel (chlorure mercureux). Cette réaction est caractéristique.

Les *combinaisons stanniques* solubles comprennent le chlorure, le bromure, l'iodure et les stannates alcalins qu'on transforme en chlorure stannique par l'acide chlorhydrique.

Elles précipitent par la potasse, l'ammoniaque, la soude, de l'acide stannique blanc, soluble dans un excès de réactif. L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune de sulfure stannique soluble dans les alcalis, les sulfures alcalins et l'acide chlorhydrique bouillant.

Toutes les combinaisons d'étain chauffées au chalumeau dans la flamme intérieure, sur le charbon, et mélangées d'un peu de cyanure de potassium et de borax, fournissent un globule métallique d'étain, dont on connaît la nature en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique, et constatant dans la solution les caractères du chlorure stanneux.

Nous avons dit (§ 258) que l'étain, par les caractères

de son bioxyde SnO^2, de son tétrachlorure $SnCl^4$, se rapproche des métalloïdes et par conséquent du silicium; d'autre part, l'existence de l'oxyde SnO et de l'hydrate SnO^2H^2, qui forment des sels en s'unissant aux acides avec élimination d'eau, m'a engagé à étudier ce corps avec les métaux; il ne peut être alors placé qu'à côté du platine, car il forme, comme lui, deux chlorures XCl^2 et XCl^4.

Classification des métaux étudiés.

468. A mesure que nous avons fait l'histoire des métaux importants, nous avons indiqué leurs relations, et de cette étude il ressort avec évidence que les classifications linéaires ne peuvent être satisfaisantes, à cause des liens de parenté divers que présentent les métaux.

Néanmoins, tenant compte des analogies les plus importantes, nous pouvons ranger les métaux en familles et en groupes de la manière suivante, résumant en quelques mots les caractères qui les unissent et ceux qui les différencient :

Métaux monoatomiques.

	Formule générale des oxydes.....	R^2O
	— des hydrates.....	RHO
	— des chlorures.....	RCl
1er groupe.	Potassium....	Métaux décomposant l'eau à froid; oxydes irréductibles par le charbon; carbonates solubles, indécomposables par la chaleur.
	Sodium.....	
	Rubidium.....	
	Lithium.....	Carbonate peu soluble, décomposable par la chaleur.
2e groupe.	Ammonium	Métal composé; sels volatils.
3e groupe.	Argent.....	Métal ne décomposant pas l'eau; oxyde réductible; carbonate insoluble, facilement décomposable par la chaleur.

Métaux diatomiques.

Formule générale des oxydes..... $R^{v}O$
— des hydrates..... $R^{v}O^{2}H^{2}$
— des chlorures..... $R''Cl^{2}$

1er groupe.	Baryum, Calcium, Strontium	Métaux décomposant l'eau à froid; oxydes irréductibles; carbonates et sulfates insolubles; sulfures solubles; donnent des bioxydes $R''O^{2}$.
2e groupe.	Plomb	Ne décompose pas l'eau à froid; oxyde réductible; sulfure insoluble; carbonate et sulfate insolubles; donne un bioxyde PbO^{2}, jouant le rôle d'un anhydride d'acide; le plomb fonctionne dans certaines combinaisons comme tétratomique.
3e groupe.	Magnésium	Oxyde irréductible. Sulfates solubles isomorphes; carbonates insolubles isomorphes.
	Zinc	Oxyde réductible...
4e groupe.	Cuivre, Mercure	Oxydes réductibles. Ils fournissent deux sortes de combinaisons : les unes avec Cu et Hg diatomiques; les autres avec un double atome, Cu^{2} ou Hg^{2}, fonctionnant comme diatomique.
5e groupe.	Fer, Chrome, Manganèse, Nickel, Cobalt	Oxydes réductibles. Ces métaux fournissent deux séries de combinaisons; dans les unes, l'atome est diatomique; dans les autres, un groupement formé d'un double atome se comporte comme hexatomique, $(Fe^{2})^{VI}$, $(Cr^{2})^{VI}$, etc. Leurs sulfures sont insolubles.
6e groupe.	Aluminium	L'atome Al ne fonctionne pas comme diatomique. Le double atome (Al^{2}) est un groupement hexatomique; ses combinaisons sont analogues aux combinaisons au maximum du fer, du chrome, etc. Oxyde irréductible, ne donne pas de sulfure insoluble. Par là, l'aluminium se rapproche du magnésium.

Métal monoatomique et triatomique.

Or : Chlorures AuCl et $AuCl^3$. — Oxydes Au^2O et Au^2O^3.

Métaux diatomiques et tétratomiques.

Platine : Chlorures $PtCl^2$ et $PtCl^4$.
Etain : Chlorures $SnCl^2$ et $SnCl^4$.

ANALYSE MINÉRALE

469. L'analyse minérale qualitative a pour but de déterminer la composition d'une matière minérale quelconque, d'y déterminer les acides, les métaux qui s'y trouvent. D'ordinaire quand on analyse les sels, c'est-à-dire des combinaisons où il y a à reconnaître tout à la fois des acides et des métaux, on commence par déterminer ceux-ci. La marche de l'analyse en est plus facile; en effet, dans cette première recherche, on reconnaît certains corps qui peuvent être à l'état d'acides, comme l'acide chromique, l'acide arsénieux, l'acide arsénique. De plus toutes les bases ne pouvant pas exister avec tous les acides dans une solution, la découverte de certaines bases permet déjà de se prononcer sur la présence ou l'absence de certains acides. Ainsi quand, en recherchant des métaux dans une solution, on a trouvé du baryum, on est certain que la solution ne peut pas renfermer d'acide sulfurique, puisque le sulfate de baryum est complètement insoluble.

Pour procéder à l'analyse, on dissout la substance dans l'eau : si elle y est insoluble, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, tel est le cas du carbonate de chaux, du carbonate de magnésie, et, en opérant cette dissolution, on observe un dégagement de gaz qu'il est facile de reconnaître pour l'acide carbonique. D'autres fois on dissout le mélange dans l'acide azotique, comme dans l'analyse des alliages métalliques, ou

même dans l'eau régale. Enfin les corps insolubles dans l'eau et dans les acides sont transformés en combinaisons solubles par la fusion avec le carbonate de soude, tels sont les hydrates et les sulfates insolubles dans l'eau.

L'analyse minérale est établie sur l'emploi méthodique de certains réactifs spéciaux; elle présente de nombreux détails d'exécution qu'on ne peut apprendre que par la pratique du laboratoire, mais il importe de connaître les principes sur lesquels elle repose.

Dans les pages suivantes, nous donnons seulement l'énumération des procédés nécessaires pour reconnaître un seul sel, c'est-à-dire déterminer son acide et son métal. Quant aux procédés qui permettent de reconnaître dans un mélange complexe les divers acides et les divers métaux, ils sont plus compliqués, mais ils sont établis d'après les mêmes principes.

Dans l'analyse minérale, quand un essai a donné un résultat négatif, on passe à l'essai suivant.

Recherche du métal

I. *Métaux qui précipitent par l'acide chlorhydrique.* — On additionne la solution d'acide chlorhydrique. Si elle renferme de l'argent, du plomb ou du mercure au minimum, il se sépare un précipité blanc formé du chlorure de l'un de ces métaux. Pour les distinguer, on arrose le précipité avec de l'ammoniaque.

Il se dissout.....	Chlorure d'ARGENT.
Il devient noir....	Protochlorure de MERCURE.
Il reste blanc.....	Chlorure de PLOMB.

II. *Métaux qui précipitent par l'hydrogène sulfuré.* — Si l'addition d'acide chlorhydrique n'a pas déterminé de précipité, on fait passer un courant d'hydro-

gène sulfuré dans la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit bien saturée.

Les métaux ou les métalloïdes précipitables à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide sont l'or, le platine, l'arsenic, l'étain, l'antimoine, le cuivre, le plomb, le bismuth et le mercure quand il est à l'état de sel mercurique. Les sulfures ainsi précipités se subdivisent en sulfures solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre, et en sulfures insolubles dans ce réactif.

Les sulfures solubles sont les sulfures d'*or*, de *platine*, d'*étain*, d'*arsenic* et d'*antimoine*.

Les sulfures insolubles sont ceux de *mercure* (*sulfure mercurique*), de *bismuth* et de *cuivre*.

A. *Sulfures solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.* — Quand on a obtenu le précipité au moyen de l'hydrogène sulfuré, on le chauffe doucement avec du sulfhydrate d'ammoniaque. S'il se dissout, il est formé de sulfures d'or, de platine, d'étain, d'arsenic ou d'antimoine.

S'il est noir ou brun, c'est du sulfure d'*or*, de *platine* ou d'*étain* (sulfure d'étain au minimum, sulfure stanneux). On soumet alors la liqueur primitive aux essais suivants :

Si la liqueur primitive est jaune et précipite en brun par le sulfate ferreux, ce précipité est de l'or divisé, et le sulfure était du sulfure d'.....	Or.
Si la liqueur est jaune, ne précipite pas par le sulfate ferreux, et donne un précipité jaune par le chlorure de potassium, ce précipité est du chlorure double de potassium et de	Platine.
Si la liqueur primitive est incolore et qu'elle donne un précipité blanc de calomel avec le sublimé corrosif, c'est qu'elle renfermait un sel stanneux, et l'on décèle ainsi l'.....	Étain au minimum.

Quand le précipité de sulfure soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque est jaune ou orangé, c'est du *sulfure* d'*arsenic*, d'*étain* au maximum ou d'*antimoine*.

Pour les distinguer, on chauffe le sulfure dans un tube ouvert, où il se grille.

S'il laisse un résidu blanc, fixe, non volatil, ce résidu est de l'acide métastannique, dont la formation indique la présence de l'..... ÉTAIN au maximum.

Si par le grillage il donne un corps blanc entraîné sur les parois du tube, c'est de l'arsenic ou de l'antimoine, que l'on caractérise en traitant le sulfure primitif par l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfure d'..... ANTIMOINE.

tandis que l'acide chlorhydrique ne dissout pas le sulfure d'..... ARSENIC [1].

B. *Sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.* — Quand le sulfure formé par l'hydrogène sulfuré est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il peut renfermer du *sulfure mercurique*, du *sulfure de bismuth*, du *sulfure de cuivre* ou du *sulfure de plomb* [2].

On le traite par l'acide azotique concentré et bouillant; il se présente alors les cas suivants :

Le précipité est insoluble dans l'acide azotique concentré et bouillant, mais il se dissout dans l'eau régale, et la solution présente alors les caractères des sels mercuriques..... MERCURE au maximum.

Le précipité devient blanc; c'est le sulfure de plomb qui s'oxyde et se convertit en sulfate de.... PLOMB.

Il se dissout facilement dans l'acide azotique, et la solution est précipitée en blanc par l'ammoniaque. BISMUTH.

Il se dissout facilement dans l'acide azotique, et l'ammoniaque bleuit la liqueur..... CUIVRE.

1. Voy., pour l'arsenic et l'antimoine, § 205.

2. Quand la liqueur primitive est très étendue, l'acide chlorhydrique ne précipite pas de chlorure de plomb; celui-ci, assez soluble, reste en solution.

III. *Métaux qui, n'étant pas précipités par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque.* — Ce sont : le *fer*, le *nickel*, le *cobalt*, le *manganèse*, le *chrome*, l'*aluminium* et le *zinc*.

Le précipité est noir. Traité par l'acide chlorhydrique, il se dissout facilement; la solution, additionnée de ferricyanure de potassium, donne un précipité bleu.....	FER.
Il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique. Chauffé au chalumeau avec un peu de borax, il donne une perle transparente colorée en bleu.....	COBALT.
Il donne une perle rougeâtre à chaud, jaune clair à froid.....	NICKEL.
Le précipité n'est pas noir. Une parcelle de la substance primitive, chauffée au chalumeau avec du borax, donne une perle colorée en violet.....	MANGANÈSE.
La perle est colorée en vert émeraude...	CHROME.
La perle n'est pas colorée.....	ZINC ou ALUMINIUM.

On distingue ces deux métaux en ajoutant à la liqueur primitive du carbonate de sodium qui précipite de l'oxyde de zinc ou de l'alumine, et l'on chauffe ce précipité au chalumeau avec de l'azotate de cobalt :

La masse devient bleue.....	ALUMINIUM.
La masse devient verte.....	ZINC.

IV. *Métaux qui ne précipitent pas par les réactifs précédents, mais donnent un précipité avec le carbonate d'ammoniaque.* — Quand les essais précédents ont été négatifs, on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque, puis on l'aditionne de chlorhydrate d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque.

Dans ces conditions, les sels de *baryum*, *calcium*, *strontium*, sont précipités à l'état de carbonates.

La liqueur primitive ne précipite pas par le sulfate de calcium. Elle donne un précipité abondant avec l'oxalate d ammonium ..... CALCIUM.

Elle précipite immédiatement par la solution de sulfate calcique, et elle donne un précipité avec l'acide hydrofluosilicique ..... BARYUM.

Elle précipite au bout d'un certain temps par la solution de sulfate calcique et ne précipite pas par l'acide hydrofluosilicique ..... STRONTIUM.

V. *Métaux qui ne précipitent* [illegible] *aucun des réactifs précédents.* — Ils comprennent [illegible] *agnésium,* le *potassium,* le *sodium,* l'*ammonium.*

On ajoute à la liqueur, renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque, du phosphate de soude, et l'on agite vivement. Un précipité blanc, cristallin, de phosphate ammoniaco-magnésien, indique la présence du ..... MAGNÉSIUM.

S'il ne se forme pas de précipité, on a recours aux réactions suivantes :

La liqueur donne un précipité jaune avec le chlorure de platine.

Ce précipité ne laisse que de l'éponge de platine par la calcination, et la solution primitive dégage du gaz ammoniac avec la chaux ..... AMMONIUM.

Elle donne un précipité jaune avec le chlorure de platine, précipité qui, par calcination, laisse du chlorure de potassium mélangé de platine. La liqueur ne dégage pas de gaz ammoniac avec la chaux..... POTASSIUM.

Elle ne donne pas de précipité avec le chlorure de platine; le sel sec colore en jaune la flamme du chalumeau..... SODIUM.

Telle est la marche systématique que l'on peut suivre pour la recherche du métal d'un sel. Après avoir reconnu le métal au moyen des essais précédents, on doit contrôler les résultats en recherchant dans la

solution les caractères propres à chaque métal, caractères que nous avons indiqués précédemment.

Recherche de l'acide

470. On sait par la recherche du métal si le sel est un arsénite, un arséniate ou un chromate.

I. Lorsque, dans la recherche de la base, on a ajouté de l'acide chlorhydrique, on peut observer soit un dégagement gazeux, soit un précipité gélatineux.

Il y a dégagement gazeux.

Le gaz dégagé est sans odeur et trouble l'eau de chaux ..... A. CARBONIQUE.
Il répand l'odeur des œufs pourris et noircit un papier imprégné d'acétate de plomb..... A. SULFHYDRIQUE.
Il se forme un précipité gélatineux..... A. SILICIQUE.

II. En recherchant le métal, on a pu trouver l'arsenic; pour savoir s'il est à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, on ajoute à la solution primitive une goutte d'azotate d'argent additionnée d'ammoniaque.

a. Précipité jaune..... A. ARSÉNIEUX.
b. Précipité rouge..... A. ARSÉNIQUE.

Si l'on a trouvé du chrome, on reconnaît qu'il est à l'état d'oxyde de chrome si la liqueur est verte ou violette. Si elle est rouge ou jaune, on recherche si le chrome est à l'état d'acide chromique.

La liqueur jaune ou rouge donne un précipité rouge avec l'azotate d'argent..... A. CHROMIQUE.

III. A une portion de la liqueur, on ajoute du chlorure de baryum : acide phosphorique, azotique ou sulfurique.

a. Il se forme un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique : la liqueur primitive mélangée avec du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfate de magnésie donne par l'agitation un précipité blanc et cristallin..... A. PHOSPHORIQUE.

b. Il se forme un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide acétique : le sel primitif chauffé avec SO^4H^2 donne de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique..... A. OXALIQUE.

c. Le précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique..... A. SULFURIQUE.

IV. On acidule la liqueur avec de l'acide azotique et l'on ajoute de l'azotate d'argent. Il se forme un précipité.

Le précipité est soluble dans l'ammoniaque : acide cyanhydrique, chlorhydrique ou bromhydrique.

a. La liqueur primitive donne avec le sulfate ferroso-ferrique un précipité de bleu de Prusse..... A. CYANHYDRIQUE.

b. La liqueur primitive ne donne pas de bleu de Prusse avec le sulfate ferroso-ferrique et ne se colore pas par l'eau chlorée.. A. CHLORHYDRIQUE.

c. La liqueur primitive se comporte comme la solution de chlorure avec le sulfate ferroso-ferrique, mais il colore en brun par l'eau de chlore..... A. BROMHYDRIQUE.

Le précipité ne se dissout pas dans l'ammoniaque.

La liqueur primitive, additionnée d'une goutte d'eau chlorée, donne avec l'emploi d'amidon une coloration bleue..... A. IODHYDRIQUE.

On ajoute de l'acide sulfurique et de l'alcool à la matière sèche, et on enflamme l'alcool; l'alcool se colore en vert..... A. BORIQUE.

V. On jette sur le charbon ardent un peu de sel sec. S'il y a déflagration, on a affaire à un chlorate ou à un azotate.

Si la base trouvée est un alcali, on calcine le sel et on ajoute au résidu de l'azotate d'argent. Si la base du sel n'est pas un alcali, on transforme en sel alcalin par l'addition de carbonate de potasse, on filtre, on évapore à sec la liqueur filtrée, et on calcine le résidu.

a. L'azotate d'argent donne un précipité insoluble dans l'acide azotique ; le sel primitif était un chlorate et l'on reconnaît ainsi l'... A. CHLORIQUE.

b. L'azotate d'argent ne donne pas de précipité ; le sel sec chauffé avec du cuivre et de l'acide sulfurique dégagé des vapeurs nitreuses..... A. AZOTIQUE.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

NOTIONS PRÉLIMINAIRES. — CORPS SIMPLES, CORPS COMPOSÉS. — PHÉNOMÈNES CHIMIQUES. — AFFINITÉ. — MÉTALLOÏDES ET MÉTAUX..... 1

Phénomènes chimiques.. 2
Corps simples, corps composés..... 3
Affinité..... 4
Métalloïdes, métaux..... 5

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÈNE. — OXYGÈNE.... 7

Hydrogène..... 7
Oxygène..... 16
Combustion..... 20

CHAPITRE II

EAU. — DES EAUX. — EAUX POTABLES..... 26

Eau..... 26
Analyse de l'eau..... 26
Synthèse de l'eau..... 27
Propriétés de l'eau..... 28
Des eaux..... 39
Eaux potables..... 39
Eaux de pluie..... 43
Eaux de rivières et de fleuves..... 45
Eaux de puits..... 46
Analyse des eaux potables. 46
Hydrotimétrie..... 48
Purification des eaux..... 52
Eaux non potables..... 53

CHAPITRE III

THÉORIES CHIMIQUES..... 55

Loides proportionsdéfinies 55
Loi des volumes..... 56
Nombres proportionnels : équivalents..... 57
Théorie atomique..... 61
Hypothèse d'Avogadro. — Poids moléculaires..... 62
Poids moléculaire des corps non volatils..... 67
Loi de Raoult..... 68
Poids atomiques..... 71
Liste des corps simples.. 75

CHAPITRE IV

EAU OXYGÉNÉE. — OZONE... 79

Eau oxygénée..... 79
Ozone..... 82

CHAPITRE V

CHLORE, BROME, IODE, FLUOR. 86

Chlore..... 86
Acide chlorhydrique..... 92
Définition des acides et des bases..... 95

Nomenclature des acides et des bases 97
Recherche de l'acide chlorhydrique..... 98
Composés oxygénés du chlore 100
Loi des proportions multiples 101
Acide et anhydride hypochloreux 101
Acide chlorique..... 104
Brome..... 104
Acide bromhydrique 108
Iode..... 109
Acide iodhydrique..... 111
Loi des chaleurs spécifiques..... 112
Relation des éléments de la famille du chlore.... 116
Fluor..... 118
Acide fluorhydrique..... 119

CHAPITRE VI

SOUFRE. — SÉLÉNIUM. — TELLURE..... 122
Famille de l'oxygène..... 122
Soufre..... 122
Hydrogène sulfuré..... 127
Sulfhydrométrie 130
Gaz sulfureux..... 132
Anhydride sulfurique..... 136
Acide sulfurique..... 137
Des acides bibasiques.... 143
Acide sulfurique de Nordhausen 145
Action de l'acide sulfurique sur l'organisme.... 147
Recherche de l'acide sulfurique..... 147
Série thionique..... 149
Chlorure, iodure de soufre. 150
Sélénium, tellure..... 151
Relations des éléments de la famille de l'oxygène..... 154

CHAPITRE VII

AZOTE. — AIR ATMOSPHÉRIQUE. 154
Azote..... 154
Air atmosphérique..... 156
Analyse : méthodes volumétriques..... 159
Analyse : méthode des pesées..... 162
Propriétés de l'air..... 163
Acide carbonique de l'air. 165
Vapeur d'eau..... 168
Principes divers contenus dans l'air..... 169
Air confiné..... 171

CHAPITRE VIII

DÉRIVÉS DE L'AZOTE..... 174
Gaz ammoniac..... 174
Action de l'ammoniaque sur l'organisme..... 182
Protoxyde d'azote..... 183
Bioxyde d'azote..... 185
Acide hypoazoteux..... 186
Acide et anhydride azoteux..... 186
Peroxyde d'azote..... 187
Anhydride azotique..... 189
Acide azotique..... 189
Action de l'acide azotique sur l'organisme..... 194
Recherche de l'acide azotique..... 195

CHAPITRE IX

PHOSPHORE..... 197
Phosphore..... 197
Phosphore rouge..... 202
Usages du phosphore 205
Action du phosphore sur l'organisme..... 206
Recherche du phosphore. 210
Hydrogène phosphoré.... 211
Composés oxygénés du phosphore..... 213

Acide hypophosphoreux.. 214
Acide phosphoreux..... 215
Acide phosphorique..... 215
Acide pyrophosphorique.. 217
Acide métaphosphorique. 217
Anhydride phosphorique. 218
Chlorures de phosphore.. 219

CHAPITRE X

ARSENIC..... 221
Arsenic..... 221
Hydrogène arsénié..... 222
Anhydride arsénieux..... 224
Acide arsénique..... 226
Chlorure d'arsenic..... 227
Sulfure d'arsenic..... 228
Usages des composés arsenicaux..... 229
Action de l'acide arsénieux sur l'organisme..... 230
Recherche de l'arsenic... 232

CHAPITRE XI

ANTIMOINE. — BISMUTH..... 244
Antimoine..... 244
Hydrogène antimonié.... 246
Oxyde d'antimoine..... 247
Peroxyde d'antimoine.... 248
Acides antimoniques..... 249
Sulfures d'antimoine..... 250
Kermès..... 251
Chlorures d'antimoine.... 253
Bismuth..... 254
Sels de bismuth..... 255
Relations des éléments de la famille de l'azote.... 257

CHAPITRE XII

BORE.— CARBONE.— SILICIUM. 261
Bore..... 261
Acide borique..... 262
Carbone..... 264
Diamant..... 264
Graphite..... 266
Anthracite, houille, lignite. 267
Charbons artificiels..... 268
Coke, charbon de cornues. 268
Charbon de bois..... 269
Charbon animal..... 270
Propriétés physiques des charbons..... 270
Propriétés chimiques du carbone..... 272
Poids atomique du carbone..... 273
Acide carbonique..... 274
Oxyde de carbone..... 278
Sulfure de carbone..... 281
Silicium..... 282
Chlorures de silicium.... 283
Silice..... 284
Fluorure de silicium..... 286
Relations du carbone et du silicium..... 287
Classification des métalloïdes..... 290
Atomicité..... 290

CHAPITRE XIII

MÉTAUX. — ALLIAGES. — SELS. 296
Des métalloïdes et des métaux..... 296
Classification des métaux. 298
Propriétés physiques des métaux..... 300
Poids atomiques des métaux..... 303
Alliages..... 306
Des sels..... 307
Nomenclature des sels... 312
Propriétés des sels..... 314
Action de l'eau sur les sels. 314
Action de la chaleur..... 319
Action de l'électricité.... 320
Action des métaux sur les sels..... 321
Action des acides, des bases et des sels sur les sels.— Lois de Berthollet. 322

CHAPITRE XIV

POTASSIUM. — SODIUM..... 327
Potassium 327
Hydrate de potassium.... 329
Sulfures de potassium ... 330
Chlorure de potassium... 331
Bromure de potassium... 331
Iodure de potassium..... 332
Carbonate de potassium.. 333
Bicarbonate de potassium. 335
Chlorate de potassium ... 335
Hypochlorite de potassium..... 337
Azotate de potassium 338
Poudre de guerre 342
Arsénite de potassium ... 342
Sulfate de potassium..... 343
Caractères des sels de potassium..... 343
Sodium..... 344
Hydrate de sodium..... 345
Sulfure de sodium 345
Chlorure de sodium..... 345
Carbonate de sodium 347
Bicarbonate de sodium... 352
Sesquicarbonate de sodium 353
Alcalimétrie..... 353
Azotate de sodium 355
Arséniate de sodium..... 356
Hypochlorite de sodium.. 356
Sulfate de sodium..... 356
Sulfite de sodium..... 358
Hyposulfite de sodium ... 359
Hydrosulfite de sodium .. 359
Borate de sodium..... 360
Silicate de sodium..... 361
Caractères des sels de sodium 362

CHAPITRE XV

AMMONIUM. — ARGENT..... 363
Théorie de l'ammonium.. 363
Sulfures d'ammonium.... 366
Chlorure d'ammonium ... 367
Carbonates d'ammonium. 368
Sulfate d'ammonium..... 370
Azotate d'ammonium..... 371
Caractères des sels ammoniacaux..... 371
Lithium 372
Argent..... 372
Oxyde d'argent..... 377
Chlorure, bromure, iodure d'argent..... 377
Azotate d'argent..... 378
Alliages d'argent..... 379
tères des sels d'ar- t..... 379
P graphie..... 380
Re ons des métaux monoatomiques..... 383

CHAPITRE XVI

CALCIUM. — BARYUM. — STRONTIUM..... 385
Métaux diatomiques..... 385
Calcium..... 385
Oxyde de calcium..... 386
Mortiers, ciments..... 387
Sulfures de calcium..... 389
Chlorure de calcium..... 390
Carbonate de calcium.... 390
Sulfate de calcium..... 393
Phosphate de calcium.... 394
Hypochlorite de calcium. 396
Chlorométrie..... 397
Baryum..... 399
Strontium..... 400
Caractères des sels de calcium, de baryum et de strontium..... 400
Relations des métaux alcalino-terreux..... 401

CHAPITRE XVII

PLOMB. — MAGNÉSIUM. — ZINC. 403
Plomb..... 403
Oxydes de plomb..... 406
Protoxyde de plomb..... 406

Bioxyde de plomb..... 406
Minium (plombate de plomb)..... 408
Sulfure de plomb..... 409
Chlorure de plomb..... 409
Iodure de plomb..... 410
Sulfate de plomb..... 410
Carbonate de plomb..... 410
Chromate de plomb..... 412
Caractères des sels de plomb..... 412
Relations du plomb..... 412
Action des sels de plomb sur l'organisme..... 413
Magnésium..... 415
Oxyde de magnésium..... 416
Chlorure de magnésium.. 417
Carbonates de magnésium. 418
Sulfate de magnésium... 419
Phosphates de magnésium. 420
Silicates de magnésium.. 420
Caractères des sels de magnésium..... 421
Relations du magnésium. 421
Zinc..... 421
Oxyde de zinc..... 424
Chlorure de zinc..... 424
Sulfate de zinc..... 425
Caractères des sels de zinc..... 426
Relations du zinc..... 426

CHAPITRE XVIII

CUIVRE. — MERCURE..... 427
Cuivre..... 427
Oxydes de cuivre..... 431
Oxyde cuivreux..... 431
Oxyde cuivrique..... 432
Sulfures de cuivre..... 433
Chlorures de cuivre..... 433
Sulfate de cuivre..... 434
Arsénite de cuivre..... 435
Carbonates de cuivre..... 435
Caractères des sels de cuivre..... 436
Action des sels de cuivre sur l'organisme..... 437
Mercure..... 437
Relations du mercure.... 439
Oxyde mercureux..... 440
Azotate mercureux..... 441
Chlorure mercureux..... 441
Iodure mercureux..... 443
Oxyde mercurique..... 444
Sulfure mercurique..... 445
Azotate mercurique..... 446
Sulfate mercurique..... 446
Chlorure mercurique..... 446
Iodure mercurique..... 449
Caractères des sels mercuriques..... 449
Action du mercure sur l'organisme..... 449

CHAPITRE XIX

FER..... 452
Métallurgie du fer..... 452
Propriétés du fer..... 456
Fonte, acier..... 458
Formules générales des dérivés du fer..... 459
Combinaisons ferreuses.. 460
Oxyde ferreux..... 460
Sulfure ferreux..... 461
Bisulfure ferreux..... 461
Chlorure ferreux..... 462
Iodure ferreux..... 462
Sulfate ferreux..... 463
Carbonate ferreux..... 464
Caractères des sels ferreux. 465
Combinaisons ferriques.. 465
Oxyde ferrique..... 465
Hydrates ferriques..... 466
Oxyde ferroso-ferrique... 468
Acide ferrique..... 468
Sulfures ferriques..... 468
Chlorure ferrique..... 468
Pyrophosphate ferrique.. 470
Caractères des sels ferriques..... 470

CHAPITRE XX

MANGANÈSE. — CHROME. — NICKEL. — COBALT. — ALUMINIUM. 472
Manganèse..... 472
Oxydes de manganèse... 473
Oxyde manganeux..... 473
Oxyde manganique..... 473
Oxyde manganoso-manganique..... 474
Bioxyde de manganèse... 474
Acide manganique.....
Acide permanganique....
Chlorure manganeux..
Caractères des sels m ganeux .....
Chrome.....
Oxyde chromique....
Hydrate chromique.....
Acide chromique.....
Chromates.....
Caractères des chromates.
Cobalt.....
Nickel..... 484
Relations des métaux de la famille du fer..... 485
Aluminium..... 486
Extraction et propriétés.. 487
Oxyde d'aluminium..... 488
Chlorure d'aluminium.... 490
Sulfate d'aluminium..... 490
Alun (sulfate d'aluminium et de potassium)..... 491
Aluns..... 492
Caractères des sels d'aluminium..... 493
Argiles, poteries, verres.. 493

CHAPITRE XXI et dernier.

- PLATINE. — ÉTAIN. — ANA-
E MINÉRALE..... 497
..... 497
ges d'or..... 499
bre de Cassius 499
re..... 500
ne..... 501
..... 503
es d'étain..... 503
ures d'étain 506
res d'étain..... 507
Caractères des combinaisons d'étain..... 508
Classification des métaux. 509
Principes de l'analyse minérale..... 511

INDEX ALPHABÉTIQUE

A

Acides bibasiques..... 143
— (définition)..... 95
— (nomenclature).... 97
Acide antimonique..... 249
— arsénieux..... 224
— (action sur l'organisme)..... 230
— (recherche dans les empoisonnem.)... 232
— arsénique..... 226
— azoteux..... 186
— azotique..... 189
— (action sur l'organisme)..... 194
— (recherche)..... 195
— borique..... 262
— bromhydrique..... 108
— carbonique..... 274
— chlorhydrique..... 92
— chlorique..... 104
— chromique..... 480
— ferrique..... 468
— fluorhydrique..... 49
— hydrofluosilicique.. 286
— hydrosulfureux.... 151
— hypoazoteux..... 186
— hypochloreux..... 108
— hypophosphoreux.. 214
— hyposulfureux..... 150
— iodhydrique..... 111
Acide lithmique..... 311
— manganique..... 475
— métaphosphorique. 217
— métastannique..... 504
— nitrique. (Voy. *Acide azotique*.)
— permanganique.... 476
— phosphoreux..... 215
— phosphorique..... 215
— plombique..... 406
— pyrophosphorique.. 217
— silicique..... 284
— stannique..... 505
— sulfhydrique..... 127
— (dosage)..... 130
— sulfureux..... 132
— sulfurique..... 137
— (action sur l'organisme)..... 147
— (usages)..... 143
— sulfurique de Nordhausen..... 145
Acier..... 458
Affinage de l'or..... 498
Air atmosphérique..... 156
— (analyse)..... 159
— confiné..... 171
Albâtre calcaire..... 392
— gypseux..... 393
Alcalimétrie..... 353
Alliages..... 306
— d'argent..... 379

Alliages de cuivre..... 430
— d'or..... 499
Allumettes chimiques.... 205
Alumine..... 488
Aluminium..... 486
Alun..... 491
Aluns..... 492
Amalgames..... 306
Amiante..... 420
Ammoniac (gaz)..... 174
Ammoniacaux (sels)..... 366
Ammoniaque..... 180
— (action sur l'organisme). 182
Ammonium (théorie de l'). 363
Analyse minérale..... 511
Anhydride arsénieux..... 224
— azoteux..... 186
— azotique..... 189
— hypochloreux. 101
— phosphorique. 218
— sulfureux..... 132
— sulfurique.... 136
Anthracite..... 267
Antimoine..... 244
— diaphorétique.. 249
Apatite..... 394
Appareil de Carré pour l'obtention de la glace..... 178
Appareil de Marsh..... 235
Argent..... 372
Argentan..... 430
Argiles..... 493
Arséniate de sodium..... 356
Arsenic..... 221
— (recherche)..... 232
Arsénite de cuivre..... 435
— de potassium... 342
Atomicité..... 290
Azotate d'ammonium..... 371
— d'argent..... 378
— de bismuth..... 255
— mercureux..... 441
— mercurique..... 446
— de potassium.... 388
— de sodium..... 355
Azote..... 154
— (relations des éléments de la famille de l')..... 257
Azurite..... 435

B

Baryum..... 399
— (caractères des sels de)..... 400
Baryte..... 399
Bases (définition)..... 97
— (nomenclature).... 97
Bicarbonate d'ammonium. 369
— de potassium. 335
— de sodium... 352
Bichromate de potassium. 482
Bioxyde d'azote..... 185
— de manganèse... 474
— de plomb..... 406
Bismuth..... 254
Borate de sodium..... 360
Borax..... 360
Bore..... 261
Brome..... 104
Bromure de potassium... 331
Bronze..... 430

C

Calcaire..... 390
Calcium..... 385
— (caractères des sels de)..... 400
— (relations des métaux de la famille du)..... 401
Calomel..... 441
Carbonate (bi-) d'ammonium..... 369
— (sesqui-) d'ammonium..... 368
— de calcium.... 390
— de cuivre..... 435
— ferreux..... 464
— de magnésium. 418
— de plomb..... 410

Carbonate de potassium.. 333
— (bi-) de potassium..... 335
— de sodium..... 347
— (bi-) de sodium. 352
— (sesqui-) de sodium..... 353
Carbone..... 264
— (oxyde de)..... 278
— (sulfure de)..... 281
— (poids atomique). 273
— (propriétés chimiques)..... 272
— (relations des éléments de la famille du)..... 287
Céruse..... 410
Césium..... 383
Chalumeau à gaz..... 22
Charbon animal..... 270
— de bois..... 269
— de cornues..... 268
Charbons artificiels..... 268
— (propriétés physiques des)... 270
Chaux..... 386
— grasse..... 387
— hydraulique..... 388
— maigre..... 388
Chlorate de potassium... 335
Chlore..... 86
— (composés oxygénés du)..... 100
— (relations des éléments de la famille du)..... 116
Chlorométrie..... 397
Chlorure d'aluminium.... 490
— d'ammonium.... 367
— d'antimoine..... 253
— d'argent..... 377
— d'arsenic..... 227
— d'azote..... 181
— de calcium..... 390
— de cobalt..... 484
— de chaux..... 396
Chlorure cuivreux..... 433
— cuivrique..... 434
— ferreux..... 462
— ferrique..... 468
— de magnésium.. 417
— manganeux..... 477
— mercureux..... 441
— mercurique..... 446
— de platine..... 501
— de plomb..... 409
— (tri-) de phosphore..... 219
— (penta-) de phosphore..... 220
— de potassium... 331
— de silicium..... 283
— de sodium..... 345
— de soufre..... 150
— stanneux..... 506
— stannique..... 507
— de zinc..... 424
Chromate de plomb..... 412
Chromates..... 481
— (caractères des). 482
— de potassium .. 481
Chrome..... 479
Ciments..... 387
Cinabre..... 445
Cinabre d'antimoine..... 252
Cobalt..... 483
Coke..... 268
Coprolithes..... 394
Corps simples..... 3
— (liste des).. 75
Craie.....
Cuivre..... 427

D

Diamant..... 264
Dolomie..... 419
Dorure..... 500

E

Eau (analyse et synthèse).
— (propriétés)..... 26

Eau (vapeur d'eau dans l'air) 168
— oxygénée 79
— régale 194
— de cristallisation des sels 317
Eaux 39
— (analyse des) 46
— non potables 53
— potables 39
— de pluie 43
— de puits 46
— de rivières 45
— (purification des) 52
Étain 503
— (caractères des combinaisons) 508

F

Feldspath 493
Fer 452
— (formules générales de dérivés) 459
— galvanisé 423
— (minerais de) 452
— (relations des métaux de la famille du) 485
Ferreuses (combinaisons) 460
Ferreux (caractères des sels) 465
Ferriques (caractères des sels) 470
— (combinaisons) 465
Fluor 118
Fluorure de silicium 286
Fonte 458

G

Graphite 266
Giobertite 418
Gypse 393

H

Haut fourneau 453
Houille 267
Hydrate chromique 480
Hydrate ferrique 466
— de potassium 327
— de sodium 345
Hydrogène 7
Hydrogène antimonié 246
— arsénié 222
— phosphoré 211
— sulfuré 127
Hydrosulfite de sodium 359
Hydrotimétrie 48
Hp ochlorite de calcium 396
— de potassium 337
— de sodium 356
Hyposulfite de sodium 359
Hypothèse d'Avogadro 62

I, J, K

Iode 109
Iodure ferreux 462
— mercureux 443
— mercurique 449
— de plomb 416
— de potassium 332
— de soufre 150
Jaune de chrome 412
— de Cassel 410
— de Turner 410
Kermès 251

L

Laiton 430
Lignite 267
Litharge 406
Lithium 372
Lithmate de calcium 341
Loi des chaleurs spécifiques 112
— des proportions définies 55
— des proportions multiples
Loi de Raoult 68
— des volumes 56
Lois de Berthollet 322

M

Magnésie 416
— blanche..... 418
Magnésium 415
— (relations du). 421
Maillechort..... 430
Malachite..... 435
Manganèse..... 472
Manganeux (caractères des sels)..... 478
Marbres..... 391
Massicot..... 406
Matières organiques (destruction des)..... 233
Mercure..... 437
— (relations du).... 439
— (action sur l'organisme)..... 449
Mercureuses (combinaisons)..... 440
Mercureux (caractères des sels)..... 443
Mercuriques (caractères des sels)..... 449
Mercuriques (combinaisons)..... 444
Méta-antimoniate de potassium..... 249
Métalloïdes 5
— (classification des) 290
Métaux (classification).... 298
— alcalino-terreux (relations) 401
— diatomiques..... 385
— mono-atomiques (relations) 383
— (poids atomiques des)..... 303
— (propriétés physiques)..... 300
Minium 408
Mortiers..... 387
Mousse de platine..... 502

N

Nickel..... 484
Nitre..... 388
— du Chili..... 355
Noir de fumée..... 269
Nomenclature des acides. 97
— des bases.. 97
— des sels ... 312

O

Or..... 497
Or mussif..... 507
Orpiment.. 228
Oxyde d'aluminium 488
— d'antimoine..... 247
— d'argent..... 377
— de calcium 386
— chromique 479
— cuivreux..... 431
— cuivrique 432
— ferreux..... 460
— ferrique..... 465
— ferroso-ferrique ... 468
— de magnésium 416
— manganeux..... 473
— manganique..... 474
— manganoso-manganique..... 474
— mercureux 440
— mercurique 444
— de plomb..... 406
— puce de plomb 406
— stanneux..... 505
Oxygène..... 16
— (relations des éléments de la famille de l')..... 151
Oxysulfures d'antimoine.. 251
Ozone..... 82

P

Permanganates..... 476
Peroxyde d'antimoine.... 248
— d'azote..... 487

Phosphate de calcium.... 394
— de magnésium. 420
Phosphore..... 197
— (action sur l'économie)..... 206
— (composés oxygénés)..... 213
— (recherche).... 210
— (usages)..... 205
Phosphore rouge..... 202
Phosphorite..... 394
Photographie..... 380
Pierre à plâtre..... 393
Pierre lithographique.... 392
Platine..... 501
Plâtre..... 393
Plomb..... 403
— (action sur l'organisme)..... 413
— (caractères des sels). 412
— (relations du)..... 412
Plombagine..... 266
Plombate de plomb..... 408
— de potassium... 406
Poids atomiques..... 71
— moléculaires..... 62
Potasse..... 327
Potassium..... 327
— (caractères des sels)..... 343
Poudre..... 342
— d'Algaroth..... 253
Poteries..... 493
Pourpre de Cassius..... 499
Protoxyde d'azote..... 183
Pyro-antimoniate de potassium..... 249

R

Réalgar..... 228
Rubidium..... 383

S

Salpêtre..... 388
Sélénium..... 151
Sels..... 307
Sels (action de la chaleur sur les)..... 319
— (action de l'électricité sur les)..... 320
— (action des acides, des bases et des sels)... 322
— (action de l'eau)..... 314
— (action des métaux).. 321
— (neutralité des)..... 308
— (nomenclature des)... 312
— (propriétés des)..... 314
Serpentine..... 420
Sesquicarbonate d'ammonium..... 368
Sesquicarbonate de sodium..... 353
Silicate de sodium..... 361
Silicates de magnésium.. 420
Silice..... 284
Silicium..... 282
— (relations du).... 287
Smalt..... 484
Sodium..... 344
— (caractères des sels). 362
Soude..... 345
Soufre..... 122
Soufre doré d'antimoine.. 252
Soufres cristallisés..... 126
— amorphes..... 126
Spath d'Islande..... 391
Strontium..... 400
— (caractères des sels)..... 400
Sublimé corrosif..... 446
Sulfate d'aluminium..... 490
— d'aluminium et de potassium..... 491
— d'ammonium..... 370
— de calcium..... 393
— de cuivre..... 434
— de cuivre ammoniacal..... 435
— de fer (ferreux)... 463
— de magnésium.... 419
— mercurique..... 446
— de plomb..... 410

Sulfate de potassium..... 343
— de sodium..... 356
— de zinc..... 425
Sulfhydrate d'ammoniaque..... 366
— de potassium..... 330
Sulfhydrométrie..... 130
Sulfite de sodium..... 358
Sulfo-antimoniate de sodium..... 251
Sulfures d'ammonium.... 366
— d'antimoine..... 250
— d'arsenic..... 228
— de cuivre..... 433
— d'étain..... 507
— de fer (ferreux).. 461
— de fer (ferriques). 468
— mercurique..... 445
Sulfures de plomb..... 410
— de potassium.... 330
— de sodium..... 345

T, V, Z

Talc..... 420
Tellure..... 151
Théories chimiques..... 55
Thionique (série)..... 149
Verre d'antimoine..... 251
Verres..... 493
Vert de chrome..... 480
— de Scheele..... 435
— de Schweinfurth.... 435
Zinc..... 421
— (caractères des sels).. 426
— (relations du)..... 426
Zingage du fer..... 423

COULOMMIERS. — Typog. P. BRODARD et GALLOIS.

20. W. STANLEY JEVONS. **La monnaie et le mécanisme de l'échange**, 4e édition.
21. FUCHS. **Les volcans et les tremblements de terre**, 5e éd.
22. GÉNÉRAL BRIALMONT. **La défense des États et les camps retranchés**, 3e édition, avec fig. et 2 pl. hors texte.
23. A. DE QUATREFAGES. **L'espèce humaine**, 9e édition.
24. BLASERNA et HELMHOLTZ. **Le son et la musique**, 4e éd.
25. ROSENTHAL. **Les muscles et les nerfs**, 3e édition, illustré.
26. BRUCKE et HELMHOLTZ. **Principes scientifiques des beaux-arts**, 3e édition, illustré.
27. WURTZ. **La théorie atomique**, 6e édition, avec préface de M. Ch. Friedel.
28, 29. SECCHI (Le Père). **Les étoiles**, 2e édition, illustré.
30. N. JOLY. **L'homme avant les métaux**, 4e édit., illustré.
31. A. BAIN. **La science de l'éducation**, 7e édition.
32, 33. THURSTON et HIRSCH. **Hist. de la machine à vapeur.** 3e éd.
34. R. HARTMANN. **Les peuples de l'Afrique**, 2e édit., illustré.
35. HERBERT SPENCER. **Les bases de la morale évolutionniste**, 4e édition.
36. Th.-H. HUXLEY. **L'écrevisse**, introduction à l'étude de la zoologie, illustré.
37. DE ROBERTY. **La sociologie**, 2e édition.
38. O.-N. ROOD. **Théorie scientifique des couleurs et leurs applications à l'art et à l'industrie**, avec fig. et pl. hors texte.
39. DE SAPORTA et MARION. **L'évolution du règne végétal.** *Les cryptogames*, illustré.
40, 41. CHARLTON-BASTIAN. **Le système nerveux et la pensée.** 2e édition. 2 vol. illustrés.
42. JAMES SULLY. **Les illusions des sens et de l'esprit**, ill. 2e éd.
43. A. DE CANDOLLE. **Origine des plantes cultivées**, 3e édit.
44. YOUNG. **Le Soleil**, illustré.
45, 46. J. LUBBOCK. **Les Fourmis, les Abeilles et les Guêpes.** 2 vol. illustrés.
47. Ed. PERRIER. **La philos. zoologique avant Darwin**, 2e éd.
48. STALLO. **La matière et la physique moderne.**
49. MANTEGAZZA. **La physion. et l'expression des sentiments**, 2e édit., illustré.
50. DE MEYER. **Les organes de la parole**, illustré.
51. DE LANESSAN. **Introduction à la botanique.** *Le sapin.* 2e édit., illustré.
52, 53. DE SAPORTA et MARION. **L'évolution du règne végétal.** *Les phanérogames.* 2 volumes illustrés.

54. TROUESSART. **Les microbes, les ferments et les moisissures**, illustré.
55. HARTMANN. **Les singes anthropoïdes**, illustré.
56. SCHMIDT. **Les mammifères dans leurs rapports avec leurs ancêtres géologiques**, illustré.
57. BINET et FÉRÉ. **Le magnétisme animal**, 3e éd., illustré.
58, 59. ROMANES. **L'intelligence des animaux.** 2 vol. 2e éd.
60. F. LAGRANGE. **Physiologie des exercices du corps.** 3e éd.
61. DREYFUS (Camille). **L'évolution des mondes et des sociétés.** 2e édition.
62. DAUBRÉE. **Les régions invisibles du globe et des espaces célestes**, illustré.
63, 64. SIR JOHN LUBBOCK. **L'homme préhistorique.** 3e édition, 2 volumes illustrés.
65. RICHET (Ch.). **La chaleur animale**, illustré.
66. FALSAN. **La période glaciaire**, illustré.
67. BEAUNIS. **Les sensations internes.**
68. CARTAILHAC. **La France préhistorique**, illustré.
69. BERTHELOT. **La révolution chimique, Lavoisier**, illustré.

II. — MÉDECINE ET SCIENCES.

A. — Pathologie médicale.

AXENFELD ET HUCHARD. **Traité des névroses.** 2e édition, augmentée de 700 pages, par HENRI HUCHARD, médecin des hôpitaux. 1 fort vol. in-8. 20 fr.

BARTELS. **Les maladies des reins**, traduit de l'allemand par le docteur EDELMANN; avec préface et notes de M. le professeur LÉPINE. 1 vol. in-8, avec fig. 15 fr.

BOUCHARDAT. **De la glycosurie ou diabète sucré**, son traitement hygiénique, 1883, 2e édition. 1 vol. grand in-8, suivi de notes et documents sur la nature et le traitement de la goutte, la gravelle urique, sur l'oligurie, le diabète insipide avec excès d'urée, l'hippurie, la pimélorrhée, etc. 15 fr.

BOUCHUT ET DESPRÉS. **Dictionnaire de médecine et de thérapeutique médicales et chirurgicales**, comprenant le résumé de la médecine et de la chirurgie, les indications thérapeutiques de chaque maladie, la médecine opératoire, les accouchements, l'oculistique, l'odontotechnie, les maladies d'oreilles, l'électrisation, la matière médicale, les eaux minérales, et un formulaire spécial pour chaque maladie. 5e édition, très augmentée. 1 vol. in-4, avec 950 fig. dans le texte et 3 cartes. Br. 25 fr.; cart. 27 fr. 50; relié. 29 fr.

CORNIL. **Leçons sur l'anatomie pathologique des métrites, des salpingites et des cancers de l'utérus.** 1 vol. in-8, avec 35 gravures dans le texte. 3 fr. 50

MAC CORMAC. **Manuel de chirurgie antiseptique,** traduit de l'anglais par M. le docteur LUTAUD. 1 fort vol. in-8. 6 fr.

MALGAIGNE ET LE FORT. **Manuel de médecine opératoire.** 9e édit. 2 vol. gr. in-18, avec nombreuses fig. dans le texte. 16 fr.

MAUNOURY et SALMON. **Manuel de l'art des accouchements,** à l'usage des élèves en médecine et des élèves sages-femmes. 3e édit. 1 vol. in-18, avec 113 grav. 7 fr.

NÉLATON. **Éléments de pathologie chirurgicale**, par A. NÉLATON, membre de l'Institut, professeur de clinique à la Faculté de médecine, etc. Ouvrage complet en 6 volumes.

Seconde édition, complètement remaniée, revue par les Drs JAMAIN, PÉAN, DESPRÉS, GILLETTE et HORTELOUP, chirurgiens des hôpitaux. 6 forts vol. gr. in-8, avec 795 figures dans le texte. 82 fr.

PAGET (sir James). **Leçons de clinique chirurgicale,** traduites de l'anglais par le docteur L.-H. PETIT, et précédées d'une introduction de M. le professeur VERNEUIL. 1 vol. grand in-8. 8 fr.

PÉAN. **Leçons de clinique chirurgicale, professées à l'hôpital Saint-Louis,** de 1876 à 1880. Tomes II à IV, 3 vol. in-8, avec fig. et pl. coloriées. Chaque vol. séparément. 20 fr.

Tomes V et VI, années 1881-82, 1883-84. 2 vol. in-8. chac. 25 fr.

Le tome Ier est épuisé.

POZZI (G.). **Manuel de l'art des accouchements.** 1 vol. in-8 (*sous presse*).

RICHARD. **Pratique journalière de la chirurgie.** 1 vol. gr. in-8, avec 215 fig. dans le texte. 2e édit., augmentée de chapitres inédits de l'auteur, et revue par le Dr J. CRAUK. 16 fr.

ROTTENSTEIN. **Traité d'anesthésie chirurgicale,** contenant la description et les applications de la méthode anesthésique de PAUL BERT. 1 vol. in-8, avec figures. 10 fr.

SCHWEIGGER. **Leçons d'ophthalmoscopie,** avec 3 planches lith. et des figures dans le texte. In-8 de 144 pages. 3 fr. 50

SOELBERG-WELLS. **Traité pratique des maladies des yeux.** 1 fort vol. gr. in-8, avec figures. 15 fr.

TERRIER. **Éléments de pathologie chirurgicale générale.**

1er fascicule : *Lésions traumatiques et leurs complications.* 1 vol. in-8. 7 fr.

2e fascicule : *Complications des lésions traumatiques. Lésions inflammatoires.* 1 vol. in-8, 1886. 6 fr.

Le 3e et dernier fascicule paraîtra en 1891.

TRUC. **Du traitement chirurgical de la péritonite.** 1 vol. in-8. 4 fr.

VIRCHOW. **Pathologie des tumeurs,** cours professé à l'université de Berlin, traduit de l'allemand par le docteur ARONSSOHN.

Tome Ier, 1 vol. gr. in-8, avec 106 fig. 12 fr.
Tome II, 1 vol. gr. in-8, avec 74 fig. 12 fr.
Tome III, 1 vol. gr. in-8, avec 49 fig. 12 fr.
Tome IV (1 fascicule), 1 vol. gr. in-8, avec figures. 4 fr. 50

YVERT. **Traité pratique et clinique des blessures du globe de l'œil**, 1 vol. gr. in-8. 12 fr.

C. — Thérapeutique. Pharmacie. Hygiène.

BOUCHARDAT. **Nouveau formulaire magistral**, précédé d'une Notice sur les hôpitaux de Paris, de généralités sur l'art de formuler, suivi d'un Précis sur les eaux minérales naturelles et artificielles, d'un Mémorial thérapeutique, de notions sur l'emploi des contrepoisons et sur les secours à donner aux empoisonnés et aux asphyxiés. 1889, 28e édition, revue, corrigée. 1 vol. in-18, broché, 3 fr. 50 ; cartonné, 4 fr. ; relié. 4 fr. 50

BOUCHARDAT et VIGNARDOU. **Formulaire vétérinaire**, contenant le mode d'action, l'emploi et les doses des médicaments. 4e édit. 1 vol. in-18, br. 3 fr. 50, cart. 4 fr., rel. 4 fr. 50 (*sous presse*).

BOUCHARDAT. **Manuel de matière médicale, de thérapeutique comparée et de pharmacie**. 5e édition. 2 vol. gr. in-18. 16 fr.

BOUCHARDAT. **De la glycosurie ou diabète sucré**, son traitement hygiénique. 1883, 2e édition. 1 vol. grand in-8, suivi de notes et documents sur la nature et le traitement de la goutte, la gravelle urique, sur l'oliguric, le diabète insipide avec excès d'urée, l'hippurie, la pimélorrhée, etc. 15 fr.

BOUCHARDAT. **Traité d'hygiène publique et privée**, basée sur l'étiologie. 1 fort vol. gr. in-8. 3e édition, 1887. 18 fr.

CORNIL et MARTIN. **Leçons élémentaires d'hygiène privée**, 1 vol. in-18, avec figures. (*Sous presse.*)

DURAND-FARDEL. **Les eaux minérales et les maladies chroniques**. 1 vol. in-18. 2e édition, 1885. 3 fr. 50

MACARIO (M.). **Manuel d'hydrothérapie suivi d'une instruction sur les bains de mer.** 1 vol. in-18, 4e édition, 1889. 2 fr. 50

WEBER. **Climatothérapie**, traduit de l'allemand par les docteurs DOYON et SPILLMANN. 1 vol. in-8, 1886. 6 fr.

D. — Anatomie. Physiologie. Histologie.

ALAVOINE. **Tableaux du système nerveux**. Deux grands tableaux, avec figures. 5 fr.

BAIN (Al.). **Les sens et l'intelligence**, traduit de l'anglais par M. Cazelles. 1 vol. in-8. 10 fr.

BASTIAN (Charlton). **Le cerveau, organe de la pensée**, chez l'homme et chez les animaux. 2 vol. in-8, avec 184 figures dans le texte. 1882. 12 fr.

F. LAGRANGE. **Physiologie des exercices du corps**. Couronné par l'Institut. 3e édit. 1 vol. in-8, cart. 6 fr.

LAGRANGE. **L'hygiène de l'exercice chez les enfants et les jeunes gens**. 1 vol. in-18, 1890. 3 fr. 50

LAGRANGE. **De l'exercice chez l'homme adulte.** 1 vol. in-18 (*sous presse*).

LEVILLAIN. **L'hygiène des névrosés.** 1 vol. in-18 (*sous presse*).

BELZUNG. **Anatomie et physiologie animales.** 1 fort vol. in-8 avec 522 gravures dans le texte. 6 fr.

BÉRAUD (B.-J.). **Atlas complet d'anatomie chirurgicale topographique**, pouvant servir de complément à tous les ouvrages d'anatomie chirurgicale, composé de 100 planches représentant plus de 200 gravures dessinées d'après nature par M. Bion, et avec texte explicatif. 1 fort vol. in-4.

Prix : fig. noires, relié, 60 fr. — Fig. coloriées, relié, 120 fr.

Toutes les pièces, disséquées dans l'amphithéâtre des hôpitaux, ont été reproduites d'après nature par M. Bion, et ensuite gravées sur acier par les meilleurs artistes.

BERNARD (Claude). **Leçons sur les propriétés des tissus vivants**, avec 94 fig. dans le texte. 1 vol. in-8. 8 fr.

BERNSTEIN. **Les sens.** 1 vol. in-8, avec fig. 3e édit., cart. 6 fr.

BURDON-SANDERSON, FOSTER ET BRUNTON. **Manuel du laboratoire de physiologie**, traduit de l'anglais par M. Moquin-Tandon. 1 vol. in-8, avec 184 figures dans le texte, 1883. 14 fr.

FAU. **Anatomie des formes du corps humain**, à l'usage des peintres et des sculpteurs. 1 atlas in-folio de 25 planches. Prix : fig. noires, 15 fr. — Fig. coloriées, 30 fr.

CORNIL ET RANVIER. **Manuel d'histologie pathologique.** 2e édition. 2 vol. in-8, avec nombreuses figures dans le texte. 30 fr.

FERRIER. **Les fonctions du cerveau.** 1 vol. in-8, avec 68 figures. 10 fr.

DEBIERRE. **Traité élémentaire d'anatomie de l'homme.** Anatomie descriptive et dissection, avec notions d'organogénie et d'embryologie générales. Tome I, *Manuel de l'amphithéâtre*, 1 vol. in-8 de 950 pages avec 450 figures en noir et en couleurs dans le texte. 1890. 20 fr.

Le tome II complétant l'ouvrage paraîtra en juin 1890.

LAGRANGE. **Physiologie des exercices du corps.** 4e édit. 1890. 1 vol. in-8 cart. 6 fr.

LEYDIG. **Traité d'histologie comparée de l'homme et des animaux.** 1 fort vol. in-8, avec 200 figures. 15 fr.

LONGET. **Traité de physiologie.** 3e édition, 3 vol. gr. in-8, avec figures. 36 fr.

MAREY. **Du mouvement dans les fonctions de la vie** 1 vol. in-8, avec 200 figures dans le texte. 10 fr.

PREYER. **Éléments de physiologie générale.** Traduit de l'allemand par M. J. Soury. 1 vol. in-8. 5 fr.

PREYER. **Physiologie spéciale de l'embryon.** Traduit de l'allemand par M. le Dr Wiet. 1 vol. in-8 avec figures et 9 planches hors texte. 16 fr.

E. — Physique. Chimie. Histoire naturelle.

AGASSIZ. **De l'espèce et des classifications en zoologie.** 1 vol. in-8. 5 fr.

BERTHELOT. **La synthèse chimique.** 1 vol. in-8 de la *Bibliothèque scientifique internationale.* 6e édit., cart. 6 fr.

BERTHELOT. **La révolution chimique, Lavoisier.** 1 vol. in-8. 6 fr.

COOKE ET BERKELEY. **Les champignons**, avec 110 figures dans le texte. 1 vol. in-8. 4e édition. 6 fr.

DARWIN. **Les récifs de corail**, leur structure et leur distribution. 1 vol. in-8, avec 3 planches hors texte, traduit de l'anglais par M. Cosserat. 8 fr.

DAUBRÉE. **Les régions invisibles du globe et des espaces célestes.** 1 vol. in-8 avec gravures. Cart. 6 fr.

EVANS (John). **Les âges de la pierre.** 1 beau vol. gr. in-8, avec 467 figures dans le texte. 15 fr.

EVANS (John). **L'âge du bronze.** 1 fort vol. in-8, avec 540 figures dans le texte. 15 fr.

GRÉHANT. **Manuel de physique médicale.** 1 vol. in-18, avec 469 figures dans le texte. 7 fr.

GRIMAUX. **Chimie organique élémentaire.** 5e édit. 1 vol. in-18, avec figures. 5 fr.

GRIMAUX. **Chimie inorganique élémentaire.** 5e édit., 1889. 1 vol. in-18, avec figures. 5 fr.

HERBERT SPENCER. **Principes de biologie**, traduit de l'anglais par M. C. CAZELLES. 2 vol. in-8. 20 fr.

HUXLEY. **La physiographie**, introduction à l'étude de la nature, 1 vol. in-8 avec 128 figures dans le texte et 2 planches hors texte. 1882. 8 fr.

LUBBOCK. **Origines de la civilisation**, état primitif de l'homme et mœurs des sauvages modernes, traduit de l'anglais. 3e édition. 1 vol. in-8, avec fig. Broché, 15 fr. — Relié. 18 fr.

LUBBOCK. **L'homme préhistorique.** 2 vol. in-8 avec 228 gravures dans le texte. 12 fr.

PISANI (F.). **Traité pratique d'analyse chimique qualitative et quantitative**, à l'usage des laboratoires de chimie. 1 vol. in-12. 3e édit., augmentée d'un traité d'*analyse au chalumeau*, 1888. 3 fr. 50

PISANI ET DIRVELL. **La chimie du laboratoire.** 1 vol. in-12. 4 fr.

QUATREFAGES (DE). **Charles Darwin et ses précurseurs français.** Étude sur le transformisme. 1 vol. in-8. 5 fr.

THÉVENIN (E.). **Dictionnaire abrégé des sciences physiques et naturelles**, revu par H. DE VARIGNY. 1 volume in-18 de 630 pages, cartonné à l'anglaise. . . . . 5 fr.

III. — BIBLIOTHÈQUE D'HISTOIRE CONTEMPORAINE

Volumes in-18 à 3 fr. 50. — Volumes in-8 à 5, 7 et 12 francs. Cartonnage toile, 50 c. en plus par vol. in-18, 1 fr. par vol. in-8.

EUROPE

HISTOIRE DE L'EUROPE PENDANT LA RÉVOLUTION FRANÇAISE, par *H. de Sybel*. Traduit de l'allemand par Mlle Dosquet. 6 vol. in-8 . . 42 fr.

HISTOIRE DIPLOMATIQUE DE L'EUROPE, DE 1815 A 1878, par *Debidour*. 2 vol. in-8 (*sous presse*).

FRANCE

HISTOIRE DE LA RÉVOLUTION FRANÇAISE, par *Carlyle*. 3 vol. in-18. 10 50

LA RÉVOLUTION FRANÇAISE, par *H. Carnot*, 1 vol. in-12. Nouv. édit.. 3 50

HISTOIRE DE LA RESTAURATION, par *de Rochau*. 1 vol. in-18. . . . 3 50

HISTOIRE DE DIX ANS, par *Louis Blanc*. 5 vol. in-8. . . . . 25 »

HISTOIRE DE HUIT ANS (1840-1848), par *Elias Regnault*. 3 vol. in-8. 15 »

HISTOIRE DU SECOND EMPIRE (1848-1870), par *Taxile Delord*. 6 volumes in-8 . . . . . 42 fr.

LA GUERRE DE 1870-1871, par *Boert*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

LA FRANCE POLITIQUE ET SOCIALE, par *Aug. Laugel*. 1 volume in-8. 5 fr.

LES COLONIES FRANÇAISES, par *P. Gaffarel*. 1 vol. in-8, 4e éd. 5 fr.

L'EXPANSION COLONIALE DE LA FRANCE, étude économique, politique et géographique sur les établissements français d'outre-mer, par *J.-L. de Lanessan*. 1 vol. in-8 avec 19 cartes hors texte. . . . . 12 fr.

LA TUNISIE, par *J.-L. de Lanessan*. 1 vol. in-8 avec une carte en couleurs. 5 fr.

L'INDO-CHINE FRANÇAISE, étude économique, politique et administrative sur *la Cochinchine, le Cambodge, l'Annam* et *le Tonkin* (médaille Dupleix de la Société de Géographie commerciale), par *J.-L. de Lanessan*. 1 vol. in-8, avec 5 cartes en couleurs. . . . . 15 fr.

L'ALGÉRIE, par *M. Wahl*. 1 vol. in-8. 2e édition. Ouvrage couronné par l'Institut. . . . . 5 fr.

L'EMPIRE D'ANNAM ET LES ANNAMITES, par *J. Silvestre*. 1 vol. in-18 avec carte. 3 50

ANGLETERRE

HISTOIRE GOUVERNEMENTALE DE L'ANGLETERRE, DEPUIS 1770 JUSQU'A 1830, par sir *G. Cornewal Lewis*. 1 vol. in-8, traduit de l'anglais . . . 7 fr.

HISTOIRE CONTEMPORAINE DE L'ANGLETERRE, depuis la mort de la reine Anne jusqu'à nos jours, par *H. Reynald*. 1 vol. in-18. 2e éd. . 3 50

LES QUATRE GEORGE, par *Thackeray*. 1 vol. in-18 . . . . . 3 50

LOMBART-STREET, le marché financier en Angleterre, par *W. Bagehot*. 1 vol. in-18 . . . . . 3 50

LORD PALMERSTON ET LORD RUSSEL, par *Aug. Laugel*. 1 vol. in-18. 3 50

QUESTIONS CONSTITUTIONNELLES (1873-1878), par *E.-W. Gladstone*, précédées d'une introduction par *Albert Gigot*. 1 vol. in-8. . . . . 5 fr.

ALLEMAGNE

HISTOIRE DE LA PRUSSE, depuis la mort de Frédéric II jusqu'à la bataille de Sadowa, par *Eug. Véron*. 1 vol. in-18. 4e éd. 3 50

HISTOIRE DE L'ALLEMAGNE, depuis la bataille de Sadowa jusqu'à nos jours, par *Eug. Véron*. 1 vol. in-18, 2e éd. 3 50

L'ALLEMAGNE CONTEMPORAINE, par *Ed. Bourloton*. 1 vol. in-18. . . 3 50

AUTRICHE-HONGRIE

HISTOIRE DE L'AUTRICHE, depuis la mort de Marie-Thérèse jusqu'à nos jours, par *L. Asseline*. 1 vol. in-18, 2e éd. 3 50

HISTOIRE DES HONGROIS et de leur littérature politique, de 1790 à 1815, par *Ed. Sayous*. 1 vol. in-18 . . . . . 3 50

ESPAGNE

HISTOIRE DE L'ESPAGNE, depuis la mort de Charles III jusqu'à nos jours, par *H. Reynald*. 1 vol. in-18 . . . . . 3 50

RUSSIE

HISTOIRE CONTEMPORAINE DE LA RUSSIE, par *M. Créhange*. 1 vol. in-18 . . . . . 3 50

SUISSE

LA SUISSE CONTEMPORAINE, par *H. Dixon*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

HISTOIRE DU PEUPLE SUISSE, par *Daendliker*, précédée d'une Introduction par *Jules Favre*. 1 vol. in-18. . . . . 5 fr.

AMÉRIQUE

HISTOIRE DE L'AMÉRIQUE DU SUD, par *Alf. Deberle*. 1 vol. in-18. 2e éd. 3 50

ITALIE

HISTOIRE DE L'ITALIE, depuis 1815 jusqu'à la mort de Victor-Emmanuel, par *E. Sorin*. 1 vol. in-18 . . . . . 3 50

Jules Barni. HISTOIRE DES IDÉES MORALES ET POLITIQUES EN FRANCE AU XVIIIe SIÈCLE. 2 vol. in-18, chaque volume 3 50

— LES MORALISTES FRANÇAIS AU XVIIIe SIÈCLE. 1 vol. in-18. . . . 3 50

Émile Beaussire. LA GUERRE ÉTRANGÈRE ET LA GUERRE CIVILE. 1 vol. in-18 . . . . . 3 50

E. de Laveleye. LE SOCIALISME CONTEMPORAIN. 1 vol. in-18. 4e éd. augm. 1890. . . . . 3 50

E. Despois. LE VANDALISME RÉVOLUTIONNAIRE. 1 vol. in-18. 2e éd. 3 50

M. Pellet. VARIÉTÉS RÉVOLUTIONNAIRES, avec une Préface de *A. Ranc*. 3 vol. in-18, chaque vol. 3 50

Eug. Spuller. FIGURES DISPARUES, portraits contemporains, littéraires et politiques. 2e édit. 1 vol. in-18. . . . . 3 fr. 50

G. Guéroult. LE CENTENAIRE DE 1789, Evolution politique, philosophique, artistique et scientifique de l'Europe depuis cent ans. 1 vol. in-18 . . . . . 3 fr. 50

Clamageran. LA FRANCE RÉPUBLICAINE. 1 vol. in-18. . . 3 fr. 50

IV. — BIBLIOTHÈQUE DE PHILOSOPHIE CONTEMPORAINE

Volumes in-18. Br., 2 fr. 50 ; cart. à l'angl., 3 fr. ; reliés, 4 fr.

H. Taine.

L'Idéalisme anglais, étude sur Carlyle.
Philosophie de l'art dans les Pays-Bas. 2e édition.
Philosophie de l'art en Grèce. 2e édit.

Paul Janet.

Le Matérialisme contemp. 4e édit.
Philosophie de la Révolution française. 4e édit.
Le Saint-Simonisme.
Origines du socialisme contemporain.
La philosophie de Lamennais.

Alaux.

Philosophie de M. Cousin.

Ad. Franck.

Philosophie du droit pénal. 3e édit.
Des rapports de la religion et de l'État. 2e édit.
La philosophie mystique en France au XVIIIe siècle.

Beaussire.

Antécédents de l'hégélianisme dans la philosophie française.

Bost.

Le Protestantisme libéral.

Ed. Auber.

Philosophie de la médecine.

Charles de Rémusat.

Philosophie religieuse.

Charles Lévêque.

Le Spiritualisme dans l'art.
La Science de l'invisible.

Émile Saisset.

L'âme et la vie, suivi d'une étude sur l'Esthétique française.
Critique et histoire de la philosophie (frag. et disc.).

Auguste Laugel.

L'Optique et les Arts.
Les problèmes de la nature.
Les problèmes de la vie.
Les problèmes de l'âme.

Challemel-Lacour.

La philosophie individualiste.

Albert Lemoine.

Le Vitalisme et l'Animisme.

Milsand.

L'Esthétique anglaise.

A. Véra.

Philosophie hégélienne.

Schœbel.

Philosophie de la raison pure.

Ath. Coquerel fils.

Premières transformations historiques du christianisme.
La Conscience et la Foi.
Histoire du Credo.

Jules Levallois.

Déisme et Christianisme.

Camille Selden.

La Musique en Allemagne.

Stuart Mill.

Auguste Comte et la philosophie positive. 3e édition.
L'Utilitarisme. 2e édition.

Mariano.

La Philosophie contemp. en Italie.

Saigey.

La Physique moderne. 2e tirage.

E. Faivre.

De la variabilité des espèces.

Ernest Bersot.

Libre philosophie.

W. de Fonvielle.
L'astronomie moderne.

Et. Vacherot.
La Science et la Conscience.

E. Boutmy.
Philosophie de l'architecture en Grèce.

Herbert Spencer.
Classification des sciences. 4e édit.
L'individu contre l'Etat. 2e éd.

Gauckler.
Le Beau et son histoire.

Bertauld.
L'ordre social et l'ordre moral.
De la philosophie sociale.

Th. Ribot.
La philosophie de Schopenhauer, 4e édition.
Les maladies de la mémoire. 6e édit.
Les maladies de la volonté. 6e édit.
Les maladies de la personnalité. 3e éd.
La psychologie de l'attention.

Hartmann.
La Religion de l'avenir. 2e édition.
Le Darwinisme. 3e édition.

Schopenhauer.
Le libre arbitre. 3e édition.
Le fondement de la morale. 3e édit.
Pensées et fragments. 9e édition.

Liard.
Les Logiciens anglais contemporains. 3e édition.
Les définitions géométriques et les définitions empiriques. 2e édit.

Marion.
J. Locke, sa vie, son œuvre.

O. Schmidt.
Les sciences naturelles et la philosophie de l'Inconscient.

Hæckel.
Les preuves du transformisme.

Pi y Margall.
Les nationalités.

Barthélemy-Saint Hilaire.
De la métaphysique.
La philos., la religion et les sciences.

A. Espinas.
Philosophie expérim. en Italie.

P. Siciliani.
Psychogénie moderne.

Leopardi.
Opuscules et Pensées.

A. Lévy.
Morceaux choisis des philosophes allemands.

Roisel.
De la substance.

Zeller.
Christian Baur et l'école de Tubingue.

Stricker.
Du langage et de la musique.

Coste.
Les conditions sociales du bonheur et de la force. 3e édition.

Binet.
La psychologie du raisonnement.

G. Ballet.
Le langage intérieur et l'aphasie.

Mosso.
La peur.

Tarde.
La criminalité comparée. 2e éd.

Paulhan.
Les phénomènes affectifs.

Ch. Richet.
Essai de psychologie générale.

Ch. Féré.
Sensation et mouvement.
Dégénérescence et criminalité.

Vianna de Lima.
L'homme selon le transformisme.

L. Arréat.
La morale dans le drame, l'épopée et le roman. 2e édition.

de Roberty.
L'inconnaissable.

Bertrand.
La psychologie de l'effort.

Guyau.
La genèse de l'idée de temps.

Lombroso.
L'anthropologie criminelle.

Tissié.
Les rêves, physiologie, pathologie.

Volumes in-8. Br. à 5, 7 50 et 10 fr. ; cart. angl., 1 fr. de plus par vol. ; rel., 2 fr.

BARNI

La morale dans la démocratie. 1 vol. in-8, 2e édit. 5 fr.

AGASSIZ

De l'espèce et des classifications. 1 vol. in-8. 5 fr.

STUART MILL

La philosophie de Hamilton. 1 fort vol. in-8. 10 fr.
Mes mémoires. 1 vol. in-8. 5 fr.
Système de logique déductive et inductive. 3e édit. 2 vol. 20 fr.
Essais sur la Religion. 1 vol. in-8, 2e édit. 5 fr.

HERBERT SPENCER

Les premiers principes. 1 fort vol. in-8. 2e édit. 10 fr.
Principes de psychologie. 2 vol. in-8. 20 fr.
Principes de biologie. 2 vol. in-8. 20 fr.
Principes de sociologie. 4 vol. in-8. 36 fr. 25
Essais sur le progrès. 1 vol. in-8, 2e édit. 7 fr. 50
Essais de politique. 1 vol. in-8, 3e édit. 7 fr. 50
Essais scientifiques. 1 vol. in-8. 2e édit. 7 fr. 50
De l'éducation physique, intellectuelle et morale. 1 volume in-8, 5e édition. 5 fr.
Introduction à la science sociale. 1 vol. in-8, 9e édit. 6 fr.
Les bases de la morale évolutionniste. 1 vol. in-8, 4e éd. 6 fr.

AUGUSTE LAUGEL

Les problèmes (les problèmes de la nature, problèmes de la vie, problèmes de l'âme). 1 fort vol. in-8. 7 fr. 50

EMILE SAIGEY

Les sciences au XVIIIe siècle. La physique de Voltaire. 1 vol. in-8. 5 fr.

PAUL JANET

Les causes finales. 1 vol. in-8, 2e édition. 10 fr.
Histoire de la science politique dans ses rapports avec la morale, 3e édit. augm., 2 vol. in-8. 20 fr.

TH. RIBOT

L'hérédité psychologique. 1 vol. in-8, 4e édition. 7 fr. 50
La psychologie anglaise contemporaine. 1 vol., 3e éd. 7 fr. 50
La psychologie allemande contemporaine. 1 vol., 2e éd. 7 fr. 50

ALF. FOUILLÉE

La liberté et le déterminisme. 1 vol. in-8, 2e édit. 7 fr. 50
Critique des systèmes de morale contemporains. 1 vol. in-8. 2e éd. 7 50
La morale, l'art et la religion d'après M. Guyau. 1 volume in-8. 3 fr. 75
L'avenir de la métaphysique fondée sur l'expérience. 1 vol. in-8. 5 fr.
L'évolutionnisme des idées-forces. 1 vol. in-8. 7 fr. 50
La psychologie des idées-forces. 2 vol. in-8 (*sous presse*).

BAIN (ALEX.)

La logique inductive et déductive. 2 vol. in-8, 2e édit. 20 fr.
Les sens et l'intelligence. 1 vol. in-8. 2e édit. 10 fr.
L'esprit et le corps. 1 vol. in-8, 4e édit. 6 fr.

La science de l'éducation. 1 vol. in-8, 6e édit. 6 fr.
Les émotions et la volonté. 1 vol. in-8. 10 fr.

MATTHEW ARNOLD

La crise religieuse. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

BARDOUX

Les légistes, leur influence sur la société française. 1 vol. 5 fr.

ESPINAS (ALF.)

Des sociétés animales. 1 vol. in-8, 2e édit. 7 fr. 50

FLINT

La philosophie de l'histoire en France. 1 vol. in-8. 7 fr. 50
La philosophie de l'histoire en Allemagne. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

LIARD

La science positive et la métaphysique. 2e édit. 1 vol. 7 fr. 50
Descartes. 1 vol. in-8. 5 fr.

GUYAU

La morale anglaise contemporaine. 1 vol. in-8, 2e éd. 7 fr. 50
Les problèmes de l'esthétique contemporaine. 1 vol. in-8. 5 fr.
Esquisse d'une morale sans obligation ni sanction. In-8. 5 fr.
L'irréligion de l'avenir. 1 vol. in-8. 2e éd. 7 fr. 50
L'art au point de vue sociologique. 1 vol. in-8. 7 fr. 50
Hérédité et éducation. Etude sociologique. 1 vol. in-8. 5 fr.

HUXLEY

Hume, sa vie, sa philosophie. 1 vol. in-8. 5 fr.

E. NAVILLE

La logique de l'hypothèse. 1 vol. in-8. 5 fr.
La physique moderne. 2e édit. 1 vol. in-8. 5 fr.

ET. VACHEROT

Essais de philosophie critique. 1 vol. in-8. 7 fr. 50
La religion. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

MARION

La solidarité morale. 1 vol. in-8, 3e édit. 5 fr.

SCHOPENHAUER

Aphorismes sur la sagesse dans la vie. 1 vol. in-8. 3e édit. 5 fr.
De la quadruple racine du principe de la raison suffisante. 1 vol. in-8. 5 fr.
Le monde comme volonté et représentation. 3 vol. in-8. Chaque volume. 7 fr. 50

JAMES SULLY

Le pessimisme. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

BUCHNER

Science et nature. 1 vol. in-8, 2e édition. 7 fr. 50

EGGER (V.)

La parole intérieure. 1 vol. in-8. 5 fr.

LOUIS FERRI

La psychologie de l'association, depuis Hobbes jusqu'à nos jours. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

MAUDSLEY

La pathologie de l'esprit. 1 vol. in-8. 10 fr.

SÉAILLES

Essai sur le génie dans l'art. 1 vol. in-8. 5 fr.

CH. RICHET

L'homme et l'intelligence. 2e édit. 1 vol. in-8. 10 fr.

PREYER

Éléments de physiologie. 1 vol. in-8. 5 fr.
L'âme de l'enfant. 1 vol. in-8. 10 fr.

WUNDT

Éléments de psychologie physiologique. 2 vol. in-8, avec fig. 20 fr.

E. BEAUSSIRE

Les principes de la morale. 1 vol. in-8. 5 fr.
Les principes du droit. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

A. FRANCK

La philosophie du droit civil. 1 vol. in-8. 5 fr.

CLAY

L'alternative. Contribution à la psychologie. 1 vol. in-8. 10 fr.

BERNARD PEREZ

Les trois premières années de l'enfant. 1 vol. in-8, 4e édit. 5 fr.
L'enfant de trois à sept ans. 1 vol. in-8. 2e édit. 5 fr.
L'éducation morale dès le berceau. 1 vol. in-8. 2e édit. 5 fr.
L'art et la poésie chez l'enfant. 1 vol. in-8. 5 fr.

LOMBROSO

L'homme criminel. 1 vol. in-8. 10 fr.
Atlas de 40 planches pour accompagner *L'homme criminel*. 2e édit. 12 fr.
L'homme de génie. 1 vol. in-8. 10 fr.

SERGI

La psychologie physiologique. 1 vol. in-8 avec 40 fig. 7 fr. 50

LUDOV. CARRAU

La philosophie religieuse en Angleterre, depuis Locke jusqu'à nos jours. 1 vol. in-8. 5 fr.

FONSEGRIVES

Essai sur le libre arbitre, sa théorie, son histoire. 1 volume in-8. 10 fr.

ROBERTY (E. DE)

L'ancienne et la nouvelle philosophie. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

GAROFALO

La criminologie. 1 vol. in-8. 2e édition. 7 fr. 50

G. LYON

L'idéalisme en Angleterre au XVIIIe siècle. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

SOURIAU

L'esthétique du mouvement. 1 vol. in-8. 5 fr.

PAULHAN (FR.)

L'activité mentale et les éléments de l'Esprit. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE

La philosophie dans ses rapports avec les sciences et la religion. 1 vol. in-8. 5 fr.

PIERRE JANET

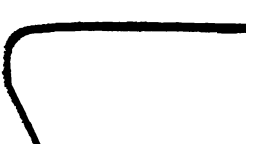
L'automatisme psychologique. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

BERGSON

Essai sur les données immédiates de la conscience. 1 vol. in-8. 3 fr. 75

E. DE LAVELEYE

De la propriété et de ses formes primitives. 4e édit. 1 vol. in-8 (*sous presse*).

Coulommiers. — Imp. P. Brodard et Gallois

JUN 2 2 1954